KOORDINATION NEUTRALER PHOSPHINOTHIOFORMAMIDE AN METALLHEXACARBONYLE, $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W). DARSTELLUNG UND KOMPLEXIERUNG EINES CHIRALEN PHOSPHINOTHIOFORMAMID-LIGANDEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
HUSSAIN JAWAD
aus
Bagdad/Irak

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546523_0014

KOORDINATION NEUTRALER PHOSPHINOTHIOFORMAMIDE AN METALLHEXACARBONYLE, $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W). DARSTELLUNG UND KOMPLEXIERUNG EINES CHIRALEN PHOSPHINOTHIOFORMAMID-LIGANDEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

HUSSAIN JAWAD

aus

Bagdad/Irak

1986

Tag der mündlichen Prüfung	12. Dezember 1985
Dekan	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	Prof. Dr. U. Kunze
2. Berichterstatter	Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. U. Kunze
ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. U. Kunze
danke ich aufrichtig
für die stete Aufmerksamkeit gegenüber meiner
Arbeit, die Bereitstellung ausgezeichneter
Arbeitsbedingungen sowie für die vielseitige
Förderung meiner beruflichen Fortbildung.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Frau A. Kretlow-Schauß, Herrn G. Farag, Herrn W. Schober, Herrn P. Wegner und Herrn H.-J. Wurmstich danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonderer Dank gebührt auch den Angestellten des Instituts für Organische Chemie, Frau H. Clement, Herrn B. Maier und Herrn R. Müller für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren, sowie Herrn H. Bartholomä für die Aufnahmen der zahlreichen Felddesorptions-Massenspektren.
Mein Dank gilt auch Herrn Dr. W. Conzelmann und Herrn Dr. W. Hiller für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, sowie meinen Kollegen, die mich im Verlauf der letzten Jahre begleitet haben.

Es gibt nur zwei Arten von
Menschen: die Gerechten,
welche glauben, Sünder zu
sein, und die Sünder, welche
glauben, Gerechte zu sein.

BLAISE PASCAL

Meiner verstorbenen Mutter und meinem Vater

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	6
1.	Darstellung und Eigenschaften von Pentacarbonyl-metall-Komplexen mit Phosphinothioformamid-Liganden	6
1.1.	Synthese der Pentacarbonylmetall-Komplexe	6
1.2.	IR-Spektren	7
1.3.	NMR-Spektren	9
2.	Darstellung und Eigenschaften von Tetracarbonyl-metall-Komplexen mit Phosphinothioformamid-Liganden	12
2.1.	Synthese der Tetracarbonylmetall-Chelatkomplexe ...	12
2.2.	IR-Spektren	14
2.3.	NMR-Spektren	17
2.4.	Kristallstruktur von $(CO)_4Cr(PPh_2C(S)NHMe)\cdot THF$	23
3.	Versuche zur Darstellung von mehrkernigen Komplexen	28
3.1.	Darstellung von cis-Bis(thioformamid)-Komplexen ...	28
3.2.	Darstellung von Mehrkern-Komplexen	29
3.3.	Darstellung von Methylen-bis(thioformimidoestern)	29
3.4.	Spektroskopische Daten	31
4.	Darstellung und Eigenschaften von einzähnig koordinierten Tetracarbonylmetall-Komplexen	35
4.1.	Substitution von Chelatkomplexen mit σ-Donorliganden	35
4.2.	Spektroskopische Daten	36
5.	Darstellung und Komplexierung eines optisch aktiven Phosphinothioformamid-Liganden	42
5.1.	Synthesemethoden	43
5.1.1.	Darstellung von chiralen Isothiocyanaten	43

5.1.2. Darstellung von (S)-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformamid 44
5.1.3. Darstellung von (Cyclopentadienyl)dicarbonylmetall-Komplexen mit chiralen Chelatliganden ... 44
5.1.4. Darstellung von Tetracarbonyl-(S)-[(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformimidato-P,S]-mangan(I) 46
5.2. Spektroskopische Daten 47
5.2.1. IR-Spektren 47
5.2.2. NMR-Spektren 47
5.3. Chiroptische Messungen 51

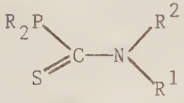
EXPERIMENTELLER TEIL 55
1. Allgemeine Vorbemerkungen 55
1.1. Arbeitsmethodik 55
1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 55
1.3. Bemerkungen zu den Analysen 55
1.4. Bemerkungen zu den Messungen 56
2. Darstellung der Pentacarbonylmetall-Komplexe $(CO)_5MPPh_2C(S)NHR^1$ (1a-c, 2a) 57
3. Darstellung der Tetracarbonylmetall-Komplexe $(CO)_4MPPh_2C(S)NR^1R^2$ 3a-c bis 6a-c 58
4. Darstellung der Bis(thioformamid)-Komplexe $(CO)_4M(PPh_2C(S)NHMe)_2$ (7a-c) 64
5. Darstellung der einzähnig koordinierten Tetracarbonylmetall-Komplexe $Ph_3XM(CO)_4PPh_2C(S)NHMe$ (10b,c, 11a,c und 12c) 66
6. Darstellung und Komplexierung von S-(-)-[(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformamid] 69

LITERATURVERZEICHNIS 78

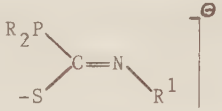
ZUSAMMENFASSUNG 83

E I N L E I T U N G

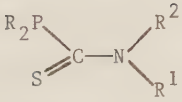
Sekundäre Phosphinothioformamide und die davon abgeleiteten Thioformimidat-Anionen können als vielseitige Liganden zur Komplexierung von Metallen höherer und niedriger Oxidationsstufen in unterschiedlichen Konfigurationen dienen[1-22]. Betrachtet man die bisher bekannten Komplexe, so wurden vor allem Untersuchungen an Komplexen mit quadratisch-planarer (Rhodium, Iridium, Platin)[1-5], oktaedrischer (Mangan, Rhenium)[6,8-13], tetraedrischer (Eisen)[6,7] und quadratisch-pyramidaler Konfiguration (Molybdän, Wolfram)[14,17] durchgeführt.



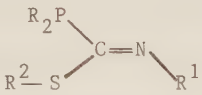
R^2 = H: sek. Thioformamid



Thioformimidat-Anion



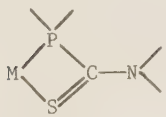
tert. Thioformamid



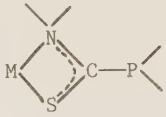
Thioformimidoester

Gemischt substituierte Phosphinothioformamide und die bindungsisomeren Thioformimidoester zeigen in Lösung grundsätzlich die Erscheinung der E/Z-Isomerie[23]. Das Ausmaß der Isomerisierung hängt von den Substituenten am Phosphor und Stickstoff ab[13,17]. Die Phosphinothioformamid-Liganden verfügen auf Grund ihrer drei Heteroatome über mehrere Möglichkeiten, mit Metallatomen Chelat-Komplexe zu bilden. Somit sollten sie grundsätz-

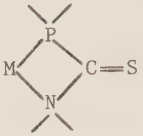
lich über Phosphor und Schwefel (I), Stickstoff und Schwefel (II) oder Phosphor und Stickstoff (III) koordinieren können.



I



II

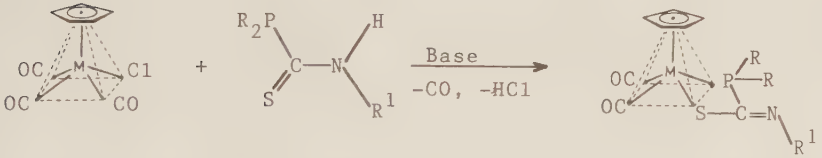


III

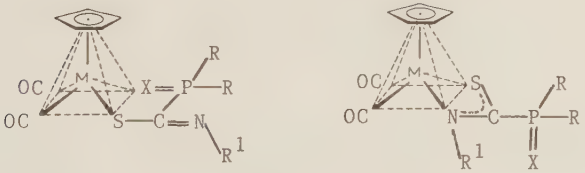
Die Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe erwiesen sich für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen neutralen Phosphinothioformamid-Liganden und Metallen in niedriger Oxidationsstufe als besonders geeignet[14-17]. Die Prüfung dieses Systems auf mögliche Anwendungen in der Katalyse erschien durchaus erfolgversprechend. Versuche zur Komplexierung der sekundären und tertiären Phosphinothioformamid-Liganden mit Metallhexacarbonylen wurden bislang nicht beschrieben.

Metallhexacarbonyle reagieren thermisch und photochemisch mit σ-Donatorliganden durch Anlagerung in die Elektronenlücke des durch CO-Abspaltung gebildeten Akzeptors[24-26]. Bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen kann die Reaktion in Richtung des Mono- oder Disubstitutionsproduktes gelenkt werden[27]. Auf diese Weise sollten sich ein- und zweizähnig koordinierte Phosphinothioformamid-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs darstellen lassen. Von besonderem Interesse sind Komplexe mit sekundären und N-silylierten Phosphinothioformamid-Liganden, die noch über ein reaktives Zentrum verfügen. Dadurch sollten prinzipiell Folgereaktionen wie oxidativer Abbau und Aufbau von Mehrkern-Komplexen möglich sein.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Umsetzungen der Cyclopentadienyl-Komplexe $(CpM(CO)_3Cl)$ (M = Mo, W) mit Phosphinothioformimidat-Anionen bzw. mit sekundären Thioformamiden in Anwesenheit von Basen durchgeführt worden[16,17]. Durch diese Reaktionen wurden die P,S-koordinierten Chelat-Komplexe mit anionischen Liganden erhalten. Die Darstellung von Chelat-Komplexen mit neutralen Phosphinothioformamid-Liganden ist dagegen nicht gelungen.



Durch Umsetzung der sekundären Thiocarbamoylphosphinsulfide und -oxide, $R_2P(X)C(S)NHR^1$ (X = S, O), mit den Cyclopentadienylmetallhalogeniden $(CpM(CO)_3Cl)$ (M = Mo, W) unter Basenzusatz wurden die X,S- bzw. S,N-koordinierten Chelat-Komplexe synthetisiert[15-17].

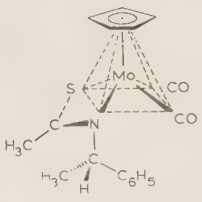


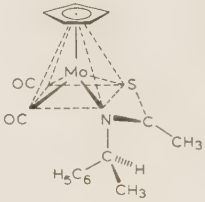
A B

(X = S, O)

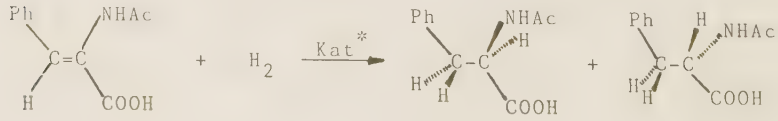
Die beiden Bindungsisomeren A und B gehen leicht ineinander über. Für X = O wurde ausschließlich die Form B nachgewiesen.

BRUNNER untersuchte die Umsetzung unsymmetrischer, chiraler Chelatliganden (Thioamide und Amidine) mit $(CpM(CO)_3Cl)$ (M = Mo, W) und konnte die entstehenden diastereomeren S,N- und N,N-Chelat-Komplexe trennen[28-31]. Die absolute Konfiguration wurde in einigen Fällen durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt[32], z.B. von $(-)_{578}$-$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_2SC(CH_3)NCH(CH_3)C_6H_5]$[33].





Die Umwandlung von α-Methoxystyrol in α-Methoxyethylbenzol sowie die Hydrierung von Dehydroaminosäuren durch optisch aktive Katalysatoren (Rhodiumphosphin-Komplexe) unter ungewöhnlich milden Reaktionsbedingungen richteten weltweite Aufmerksamkeit auf die optisch aktiven Phosphin-Liganden[32]. Mit einzähnigen chiralen Phosphinen wurden geringe optische Induktionen erzielt[34], aber erst der Übergang zu chelatbildenden Phosphinen brachte eine entscheidende Verbesserung der optischen Ausbeute[35].



Die Fortschritte wurden bisher mehr durch zufällige Entdeckungen als durch systematische Planungen bestimmt. Dennoch lassen sich einige Leitlinien erkennen, die optisch aktive Phosphine erfüllen müssen, um als Liganden für Katalysatoren zu dienen. Vier Faktoren, die hohe optische Ausbeute fördern, sind bekannt[32]:

a) Verwendung zweizähniger Liganden.
b) Bildung fünfgliedriger Chelatringe.
c) Einführung zusätzlicher Starrheit.
d) Arylsubstitution an den P-Atomen der Chelatliganden.

Das Konformationsmodell liefert in vielen Fällen befriedigende Resultate, trägt aber nicht allen thermodynamischen und kinetischen Parametern Rechnung.

In der vorliegenden Arbeit soll die Koordination von Phosphinothioformamiden an neutralen Metallcarbonylen untersucht werden. Als Ausgangsverbindungen dienen sekundäre, tertiäre und N-silylierte Thioformamide, die vorwiegend photochemisch mit den Metallhexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs umgesetzt werden.

Hierbei scheinen besonders zwei Aspekte interessant: Zum einen muß untersucht werden, inwieweit das Donor-Akzeptor-Verhalten der substituierten Phosphinothioformamide von den organischen Resten am Stickstoffatom abhängt; zum anderen stellt sich die Frage nach dem Einfluß des betreffenden Metallhexacarbonyls und den damit verbundenen Problemen der Reaktionsführung. Durch weitere Versuche soll ein neuer optisch aktiver Phosphinothioformamid-Ligand synthetisiert und die Dicarbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)-Komplexe des Molybdäns und Wolframs mit diesem Liganden dargestellt werden.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Darstellung und Eigenschaften von Pentacarbonylmetall-Komplexen des Phosphinothioformamid-Liganden

1.1. Synthese der Pentacarbonylmetall-Komplexe

Zur Darstellung von Pentacarbonylmetall-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs werden hauptsächlich vier Methoden verwendet[25]:

a) Umsetzung des Metallhexacarbonyls mit dem Liganden in THF unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung.
b) Bestrahlung des Metallcarbonyls in einem koordinationsfähigen Lösungsmittel - gewöhnlich THF - und danach Zugabe des Liganden, d.h. Donatorenaustausch als Dunkelreaktion.
c) Photochemische Umsetzung von Metallcarbonyl und Ligand in einem inerten (nicht koordinationsfähigen) Lösungsmittel, z.B. Cyclohexan.
d) Thermische Reaktionsführung.

Bei der Reaktion der Metallhexacarbonyle mit sekundären Diphenylphosphinothioformamiden entstehen die einzähnig koordinierten Komplexe 1a-c und 2a.

$$M(CO)_6 + THF \xrightarrow[-CO]{h\nu} (CO)_5M(THF) \qquad (1)$$

$$(CO)_5M(THF) + Ph_2PC(S)NHR^1 \xrightarrow[-THF]{} (CO)_5MPPh_2C(S)NHR^1 \qquad (2)$$

L 1: R^1 = Ph
2: R^1 = Me

M / L	Cr	Mo	W
1	1a	1b	1c
2	2a		

Wegen der Zersetzung der Liganden und der Instabilität der Komplexe 1a-c und 2a mußte auf die thermische Reaktionsführung verzichtet werden. Bei der Durchführung der photochemischen Reaktion in Gegenwart des Liganden wird Zerfall der Komplexe beobachtet, weswegen als zweckmäßige Methode nur der Donatorenaustausch verblieb. Hierzu wurden die Phosphinothioformamide in THF gelöst und mit photochemisch erzeugten Lösungen von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom, -molybdän und -wolfram umgesetzt. Nach Gl. (2) entstehen dabei die Komplexe 1a-c und 2a, die nach Einengen der Lösung und Zusatz von n-Hexan bei -20°C auskristallisieren.

Die als gelbe Kristalle erhaltenen Komplexe 1a-c und 2a sind thermisch labil, aber gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit beständig. Sie sind in polaren organischen Solvenzien leicht löslich, zersetzen sich jedoch auch bei Temperaturen um 0°C. Die Komplexe 1b und 1c kristallisieren mit 1 Mol THF, das sich im ^{1}H-NMR-Spektrum durch zusätzliche Signale bei δ = 3,73 und 1,83 ppm zu erkennen gibt.

1.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Pentacarbonylkomplexe 1a-c und 2a liefern Aussagen über Zahl und Anordnung der Carbonylgruppen und Informationen über die Bindungsverhältnisse der Liganden. Durch die Komplexierung an Metallpentacarbonyl-Resten beobachtet man unterschiedliche Frequenz-Verschiebungen der ν(NH)- und ν(NCS)-Absorptionen im Vergleich zum freien Liganden (Tab. 1). Für die Pentacarbonylstufe sind unter Annahme einer C_{4v}-Lokalsymmetrie drei IR-aktive Übergänge ($2A_1$ + E) und eine ramanaktive Bande

Tabelle 1. IR- und NMR-Daten der Pentacarbonyl-Komplexe 1a-c und 2a. IR: fest, KBr; in Klammern: Lsg. CCl_4; ν (cm^{-1}). - ^1H-, ^{13}C-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ(ppm); in Klammern: Betrag der Kopplungskonstanten $^3J(CH_3\text{-}NH)$, $^4J(PH)$, $^1J(PC)$, $^2J(PC)$ (Hz). - ^{31}P NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ (ppm); in Klammern: $^1J(^{183}W\text{-}^{31}P)$ (Hz).

		1a		1b		1c		2a	
IR									
ν(NH)		3323 m		3300 w		3302 w		3361 w	
ν(CO)	A_1(e)	2056 m	(2064 m)	2072 m	(2074 w)	2072 m	(2073 w)	2063 m	(2064 s)
	B_1	1980 m	(1992 s)	1992 w	(1997 w)	1991 w	(1990 w)	1985 m	(1992 m)
	A_1(a)	1953 s	(1950 sh)	1962 vs	(1953 sh)	1944 sh	(1950 sh)	1955 sh	(1950 sh)
	E	1933 vs 1908 s	(1942 vs)	1937 vs 1918 s	(1945 vs)	1924 s	(1940 vs)	1937 vs 1913 vs	(1940 vs)
ν_1(NCS)		1496 w		1493 w		1495 w		1504 w	
ν_2(NCS)		1351 w		1369 w		1374 w		1350 w	
^1H-NMR									
δ(NH)		9,06 s		9,01 s		10,31 s			
$\delta(C_6H_5)$		[illegible]		[illegible]		[illegible]		[illegible]	
$\delta(CH_3)$								3,21 dd (4,7 , 0,9)	
$^{13}C\{^1H\}$-NMR									
$\delta(CO)_{trans}$		221,3 d (4,4)		216,1 d (12,5)		198,8 d (25,0)		221,3 d (5,9)	
$\delta(CO)_{cis}$		216,2 d (12,0)		205,3 d (8,1)		196,8 d (6,8)		216,2 d (12,8)	
δ(CS)		200,3 d (12,0)		200,6 d (12,2)		199,6 d (19,0)		202,8 d (13,2)	
[illegible]		[illegible]		[illegible]		[illegible]			
$\delta(P\text{-}C_6H_5)$		133,4-127,7		134,9-127,6		134,0-127,7		133,3-128,9	
$\delta(CH_3)$								34,0 s	
$^{31}P\{^1H\}$-NMR		78,0 s		60,2 s		44,2 s (245,2)		75,5 s	
$\Delta\delta$[b]		54,7		36,9		20,9		59,6	

a) δ(C1) (N-Phenyl) (ppm). (^2J(PC) (Hz)). 1a: 137,8 d (5,6); 1b: 137,7 d (5,4); 1c: 137,8 d (6,1).

b) Koordinationsverschiebung δ(Komplex) - δ(Ligand)

(B_1) zu erwarten. Infolge Symmetrieerniedrigung erscheint die IR-verbotene B_1-Bande um 1990 cm^{-1} mit schwacher bis mittlerer Intensität, und die Entartung der E-Bande ist im Feststoff-Spektrum aufgehoben. Die A_1(a)-Schwingung (CO trans zum Liganden) absorbiert bei 1950 cm^{-1}, ist also im Vergleich zu Pentacarbonyl-Komplexen mit reinen σ-Donorliganden[36], z.B. den Nitril-Komplexen {$Ph_3PCH(CN)\cdot M(CO)_5$}[37], um etwa 70 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Dagegen ändert sich die Lage der E-Bande relativ wenig, so daß eine Inversion von A_1(a) und E in Komplexen mit N- und P-koordinierten Liganden erfolgt[36]. Die Thioamid-B-Bande[9] ν_1(NCS) erscheint im Bereich des freien Liganden um 1500 cm^{-1} und bestätigt die einzähnige P-Koordination.

1.3. NMR-Spektren

Die Ergebnisse der ^{1}H-NMR-, ^{31}P- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Messungen unterstützen in hohem Maße die angenommenen Bindungsverhältnisse in den untersuchten Komplexen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{1}H-, ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Spektren sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die ^{1}H-NMR-Spektren von 1b und 1c bestätigen die Vermutung, daß diese Komplexe als stöchiometrische THF-Addukte auskristallisieren. Die Komplexe 1a und 2a unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur wenig von den freien Liganden. Die ^{31}P-NMR-Spektren der Komplexe 1a-c zeigen die normale zunehmende Abschirmung in der Reihenfolge Cr < Mo < W mit einer mittleren Verschiebungsdifferenz von 16-18 ppm[38,39]. Im $^{31}P\{^1H\}$-

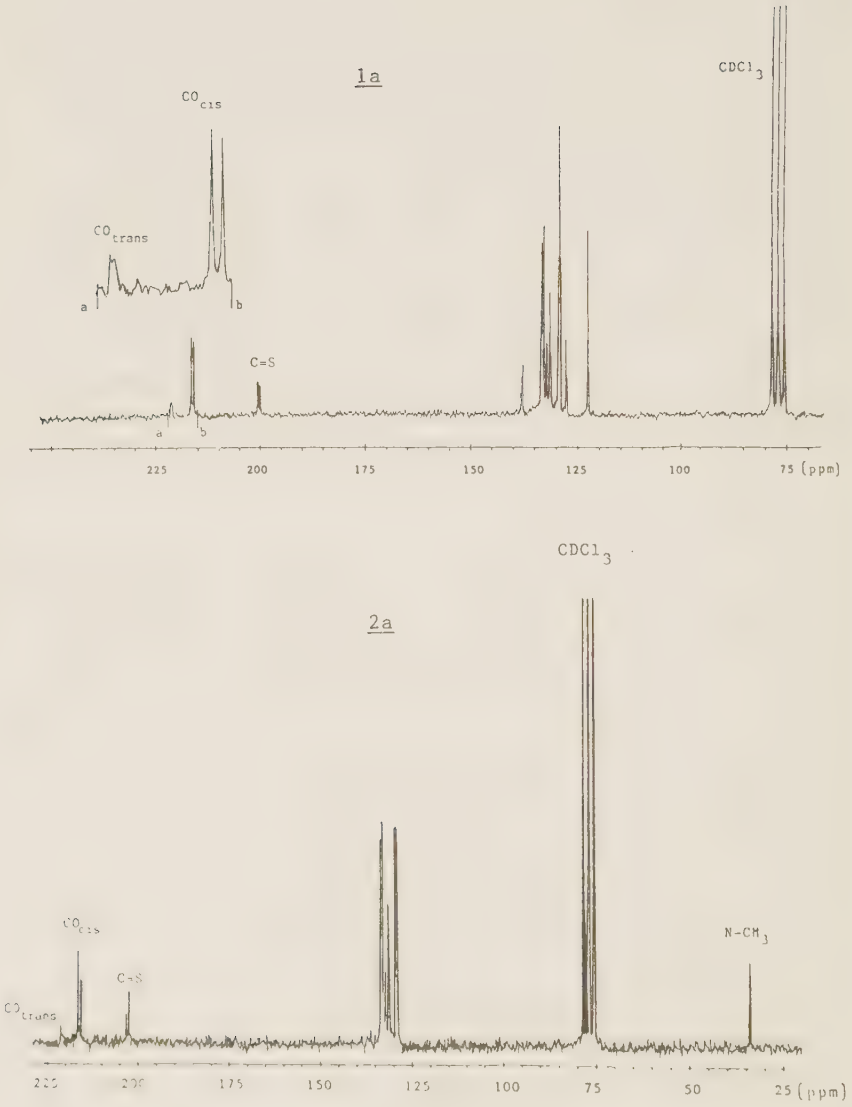


Abb. 1. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von $(CO)_5CrPPh_2C(S)NHPh$ (1a) und $(CO)_5CrPPh_2C(S)NHMe$ (2a) (Lsg. $CDCl_3$).

NMR-Spektrum des Molybdän-Komplexes 1b tritt noch ein weiteres Signal bei δ = 78 ppm auf, das wahrscheinlich dem ligandverbrückten Dimeren zuzuordnen ist[20], wie auch das Massenspektrum der Verbindung bestätigt. In den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (Tab. 1) der Pentacarbonylmetall-Komplexe 1a-c und 2a folgen die CO-Signale dem üblichen Trend der zunehmenden Abschirmung von Chrom zum Wolfram[36]. Die Signale der zum Liganden cis- und trans-ständigen CO-Gruppen zeigen beide eine Phosphorkopplung, deren Betrag jedoch gegenläufig variiert (Cr: $|J|_{cis} > |J|_{trans}$; Mo, W: $|J|_{cis} < |J|_{trans}$)[39,40]. Die CS-Signale erscheinen bei 200 ppm und sind damit gegenüber den freien Liganden stärker abgeschirmt[19]. Auffällig ist der kleine Betrag der $^{1}J(PC)$-Kopplungskonstante. Im Aromatenbereich (Abb. 1, 2) lassen

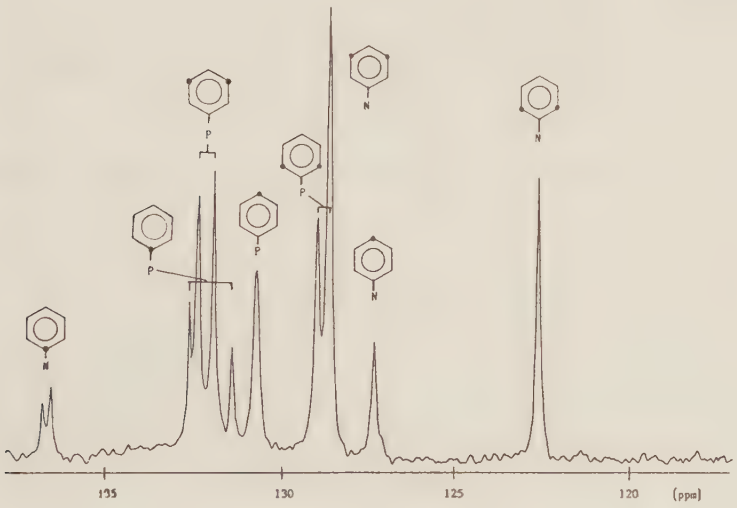


Abb. 2. Phenylbereich des $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrums von (1a)

sich die einzelnen Signale in der Regel eindeutig den Phenylringen am Stickstoff und Phosphor zuordnen[41]. Insbesondere erscheint das ipso-C-Signal des N-Phenylrings in 1a-c lagekonstant bei δ = 137 ppm mit einer Phosphorkopplung $^3J(PC)$ = 6 Hz. Daraus folgt die Z-Konfiguration des koordinierten Liganden[19,23]. Die anomal kleine trans-PC-Kopplung in sekundären Phosphinothioformamiden ist an vielen Beispielen belegt[13,19].

2. Darstellung und Eigenschaften von Tetracarbonylmetall-Komplexen mit Phosphinothioformamid-Liganden

2.1. Synthese der Tetracarbonylmetall-Chelatkomplexe

Zur Darstellung von Tetracarbonylmetall-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs wurden drei Methoden verwendet:

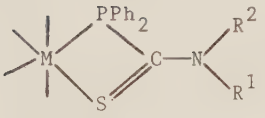
a) Umsetzung des Metallhexacarbonyls mit dem Liganden in THF (bei -50°C) unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung.
b) Ligandenaustausch der cis-$L_2M(CO)_4$-Vorstufen (L_2 = Norbornadien, 2 Acetonitril).
c) Direkte Photoreaktion von Metallcarbonyl und Ligand in Cyclohexan bei 30-40°C.

Die P,S-koordinierten Tetracarbonylmetall-Chelatkomplexe 3a-c, 4a-c und 5a-c lassen sich in guter Ausbeute durch Tieftemperatur-Photolyse (Methode a) des $M(CO)_5(THF)$-Addukts (M = Cr, Mo, W) mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Liganden darstellen (Gl. 3). In 3a-c und 4a-c nimmt der Ligand die Z-Konfiguration ein.

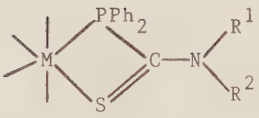
$$M(CO)_5(THF) + Ph_2PC(S)NR^1R^2 \xrightarrow[-50°C]{THF} (CO)_4MPPh_2C(S)NR^1R^2 + CO \quad (3)$$

3: R^1 = Ph; R^2 = H
4: R^1 = Me; R^2 = H
5: R^1 = R^2 = Me

L \ M	Cr	Mo	W
3	3a	3b	3c
4	4a	4b	4c
5	5a	5b	5c



(Z)



(E)

(Priorität $R^1 > R^2$)

Die dunkelroten bis rotvioletten Komplexe kristallisieren bei -25°C nach Zusatz von n-Hexan aus. Die Chrom- und Molybdän-Komplexe 3a,b und 4a,b fallen als stöchiometrische THF-Addukte (1:1) an. Alle Verbindungen sind in festem Zustand haltbar, in Lösung dagegen leicht zersetzlich, wobei die N,N-Dimethylderivate 5a-c eine höhere Stabilität aufweisen. Die alternative Darstellung durch Ligandenaustausch der cis-$L_2M(CO)_4$-Vorstufen (L_2 = Norbornadien, 2 Acetonitril) verläuft dagegen unvollständig und hat sich nicht bewährt. Die rotbraunen N-Silylthioformamid-Komplexe 6a-c lassen sich photochemisch in Cyclohexan-Lösung (Methode c) bei 30-40°C darstellen (Gl. 4). Sie erwiesen sich sowohl im festen als auch gelösten Zustand wesentlich instabiler als die übrigen Chelat-

Komplexe und zerfallen unter Abdissoziation des Liganden bzw. Eliminierung von Isothiocyanat. Die Konfiguration des koordinierten Liganden konnte nicht sicher ermittelt werden.

$$M(CO)_6 + \underset{\underline{6}}{Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3} \xrightarrow[-2\ CO]{\text{Cyclohexan}} \underset{\underline{6a\text{-}c}}{(CO)_4MPPh_2C(S)N(Ph)SiMe_3} \quad (4)$$

$$\underline{M = Cr \quad Mo \quad W}$$

$$\underline{6a \quad 6b \quad 6c}$$

2.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Tetracarbonylmetall-Komplexe 3a-c bis 6a-c (Tab. 2) zeigen im Carbonylbereich die für die cis-$M(CO)_4$-Anordnung (C_{2v}) erwarteten vier Absorptionen der Rasse $2A_1 + B_1 + B_2$. Die kurzwelligen A_1(a)-Schwingungsbanden der zueinander trans-ständigen CO-Gruppen liegen zwischen 2000 und 2020 cm^{-1} (vgl. Abb. 3), wie sie in Komplexen mit mittelstarken π-Akzeptorliganden anzutreffen sind[42]. Die übrigen ν(CO)-Absorptionen sind im Vergleich zu Bis(phosphin)-Komplexen wegen der geringeren π-Akzeptorstärke des P,S-Chelatliganden langwellig verschoben. Der elektronische Einfluß des Schwefels wirkt sich besonders auf die Lage der B_2-Bande der CO-Gruppen trans zum Chelatliganden aus, die ausnahmslos unterhalb 1900 cm^{-1} auftritt. Deshalb flankieren A_1(e) und B_2 die intensivste B_1-Absorption, wobei B_1 und B_2 in manchen Fällen überlagert sind. Die Thioamid-B-Absorptionen ν_1(NCS) der Chelat-Komplexe erscheinen zwischen 1520 und 1550 cm^{-1}, sind aber in einigen Fällen durch Überlagerung mit einer Aromatenbande nicht aufgelöst. Die Komplexe mit sek. und tert. Thioamid-Liganden unterscheiden

sich durch die Lage der Thioamid-C-Bande ν_2(NCS) (3a-c, 4a-c: 1360-1375 cm^{-1}, 5a-c, 6a-c: 1390-1405 cm^{-1}; Ausnahme: 3a mit 1392 cm^{-1}). Die N-silylsubstituierten Komplexe 6a-c sind zusätzlich durch die $\rho(SiMe_3)$-Absorption bei 830-850 cm^{-1} charakterisiert[43] (die Zuordnung der Thioamid-B-Bande in N-Silylthioamiden wurde von WALTER[44] diskutiert).

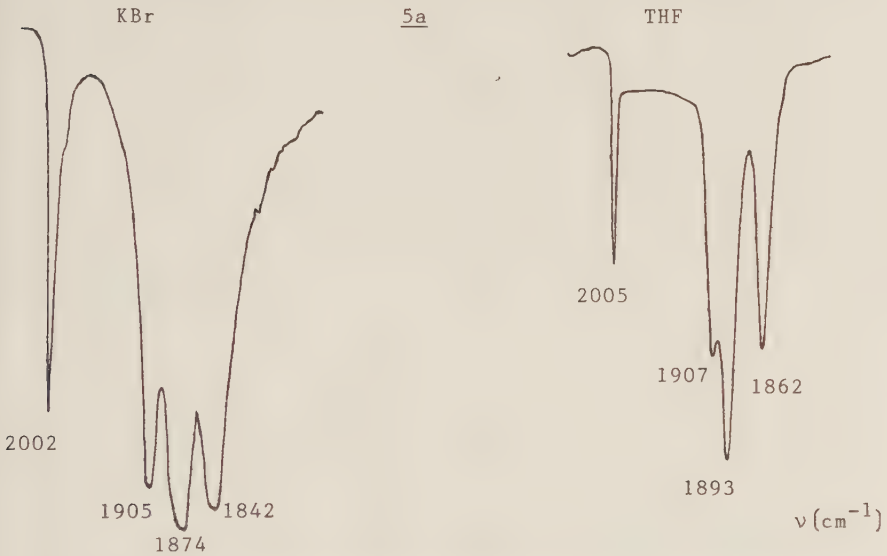


Abb. 3. (CO)-Bereich im IR-Spektrum von $(CO)_4CrPPh_2C(S)NMe_2$ (5a)
a) fest, KBr; b) in THF.

Tabelle 2. IR-Daten der Tetracarbonyl-Komplexe 3a-c bis 6a-c (fest, KBr; in Klammern: Lösungsmittel) (cm^{-1})

Komplex	ν(CO)					ν(NH)	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)	ρ($SiMe_3$)
	(A_1(a)	A_1(e)	B_1	B_2)					
3a	2012 s	1913 vs	1889 vs	1866 vs 1854 vs		3327 w	1525 m	1392 w	
	(2001 w	1904 sh	1895 vs	1862 vs	(THF))				
3b	2021 m	1904 vs	1892 vs	1845 s		3313 w	a)	1369 w	
	(2013 w	1905 vs		1863 s	(THF))				
3c	2024 s	1921 vs	1907 vs	1874 vs		3304 m	1532 m	1364 m	
	(2008 m	1940 s	1893 vs	1861 s	(THF))				
4a	2003 m	1910 s	1866 vs	1847 s		3366 m	1535 m	1363 w	
	(2013 m	1925 sh	1900 vs	~	(THF))				
4b	2013 s	1898 vs		1846 s		3352 w	1538 m	1366 w	
	(2015 s	1910 vs	1898 sh	1851 s	(THF))				
4c	2020 m	1900 vs	1875 vs	1830 s 1820 s		3360 w	1546 m	1374 w	
	(2014 s	1903 sh	1896 vs	1851 s	(THF))				
5a	2002 s	1905 s	1874 vs	1842 s			1547 m	1403 m	
	(2005 m	1907 s	1893 vs	1862 s	(THF))				
5b	2013 s	1907 vs	1881 vs	1844 vs			1543 m	1400 m	
	(2016 m	1912 vs	1902 sh	1859 s	($CHCl_3$))				
5c	2008 s	1903 vs	1869 vs	1837 vs			1547 m	1401 m	
	(2010 m	1900 sh	1890 vs	1858 s	(THF))				
6a[b]	2005 s	1912 vs	1887 vs	1854 vs				1390 s	851 m
	(2007 s	1907 sh	1898 vs	1864 s	(THF))				831 m
6b[b]	2020 s	1907 vs	1893 vs	1842 s				1390 s	849 m
	(2016 m	1907 vs		1860 s	(THF))				834 m
6c[b]	2016 s	1895 vs	1884 vs	1841 s				1399 w	848 w
	(2014 m	1889 vs		1848 s	(THF))				

a) Überlagerung mit Aromatenbande

b) zur Lage von ν_1(NCS) in N-Silylthioamiden s. Lit. (44)

2.3. NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe 3a-c bis 5a-c (Tab. 3) stimmen mit den Daten entsprechender Halogentricarbonylmangan-Komplexe überein[12]. Das N-Methyl-Dublett von 4a ist nur bei tiefer Temperatur aufgelöst (Abb. 4); bereits bei -18°C erfolgt Koaleszenz der beiden Linien. Durch die Bildung einer Wasserstoff-Brücke zum THF-Sauerstoffatom wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons am Stickstoff so weit herabgesetzt, daß die $C\underline{H}_3$-$N\underline{H}$-Kopplung zusammenbricht. Wie in allen bisher bekannten P,S-Chelatkomplexen mit neutralem Phosphinothioformamid-Liganden ist die heteroallylische Kopplung $^{4}J(PH)$ nicht aufgelöst[12,19,45]. Das ^{31}P-NMR-Signal zeigt die erwartete Zunahme der Abschirmung von Chrom zum Wolfram. Die chemische Verschiebung ist relativ wenig vom Liganden abhängig. Wie schon früher gefunden, ergeben die P,S-Chelatkomplexe infolge der fixierten Geometrie des Vierringes eine um 20-25 ppm geringere Koordinationsverschiebung als die einzähnig P-koordinierten Komplexe[9,12,36].

Die $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Chrom- (Abb. 5) und Molybdän-Komplexe (Tab. 4) ermöglichen die Zuordnung der Resonanzen äquatorialer und axialer Carbonylgruppen, die in der Regel als Singulett und Dublett (CO_{eq}) bzw. als Dublett (CO_{ax}) erscheinen, wobei die axialen CO-Gruppen um 10-15 ppm stärker abgeschirmt sind[46]. Die Differenz der $|PC|$-Kopplungskonstanten von $(CO)_{ax}$ und $(CO)_{eq}$ nimmt mit der Ordnungszahl des Metalls zu (Abnahme von $^{2}J(CO)_{ax}$)[36,47]. Wegen der geringeren Löslichkeit der Wolfram-Komplexe konnte nur der Carbonylbereich vom 5c beobachtet werden. Aufgrund der großen $^{2}J(PC)$-Kopplungskonstanten ist das Tief-

Tabelle 3. ^1H-NMR- (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard) und $^{31}P\{^1H\}$-Daten (Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard) der Komplexe 3a-c, 4a-c, 5a-c und 6a-c; δ(ppm); in Klammern: $^3J(C\underline{H}\text{-}N\underline{H})$, $^1J(^{183}W\text{-}^{31}P)$ (Hz).

Komplex	^1H			^{31}P	
	$\delta(Me)^{a)}_{trans}$ $\delta(SiMe_3)$	$\delta(Me)^{a)}_{cis}$	$\delta(C_6H_5)$	δ(P)	$\Delta\delta^{b)}$
3a[c)]			7,3-7,8	63,3 s	40.0
3b[c)]			7,5-7,7	38,9 s	15,6
3c			7,3-7,7	20,4 s (202,5)	- 2,9
4a[c)]	3,17 s		7,4-7,7	58,7 s	42,8
4b[c)]	3,24 d (5,0)		7,4-7,7	34,8 s	18,9
4c	3,20 d (5,2)		7,4-7,6	16,4 s (199,4)	0,5
5a	2,86 s	3,36 s	7,5-7,7	68,0 s	50,4
5b	2,90 s	3,40 s	7,5-7,6	43,3 s	25,7
5c	2,90 s	3,36 s	7,5-7,6	24,6 s (199,0)	7,0
6a	0,38 s		7,3-7,7	62,3 s	41,4
6b	0,39 s		7,3-7,7	39,2 s	18,3
6c	0,37 s		7,3-7,7	19,0 s (199,4)	- 1,9

a) N-Methylgruppen cis und trans zum Phosphor.

b) Koordinationsverschiebung, s. Tab. 1. Referenzwerte aus Lit. [9, 23].

c) als THF-Addukte (1:1), Multipletts der THF-Protonen: δ 1,83 und 3,71 ppm.

Tabelle 4. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von 3a-6a, 3b-6b, 4c und 5c (Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard); δ (ppm); in Klammern: $|^nJ(PC)|$ (n = 1-3) (Hz).

Komplex	$\delta(CO)^{a)}_{eq}$	$\delta(CO)_{ax}$	δ(CS)	$\delta(C_6H_5)$	$\delta(Me)^{b)}_{cis}$	$\delta(Me)^{b)}_{trans}$ $\delta(SiMe_3)$
3a[c)]	229,5 s	220,0 d (13,5)	202,7 s	136,1-121,7		
	228,7 d (13,2)					
3b[c)]	219,9 d (14,2)	208,9 d (8,8)	204,2 s	135,9-122,2		
	219,8 s					
4a[c)]	229,8 s	219,8 d (12,9)	205,9 s	133,9-128,9		32,2 s
	229,0 d (13,5)					
4b[c)]	223,4 m	209,1 d (8,0)	207,9 s	133,2-129,6		32,8 s
4c				133,4-127,6		32,6 s
5a	230,0 s	220,0 d (13,2)	204,6 d (11,8)	131,6-129,3	43,6 d (2,9)	41,5 s
	228,5 d (13,2)					
5b	220,2 s	208,9 d (8,1)	204,9 d (8,1)	134,0-128,2	44,2 d (2,7)	42,2 s
	219,0 d (12,9)					
5c	211,6 d (33,5)	209,0 d (7,5)	203,9 d (6,1)	136,4-122,0	43,5 d (3,0)	41,8 s
	210,7 d (7,8)					
6a	230,3 s	221,1 d (13,1)	216,7 d (13,0)	137,4-123,9		1,79 s
	228,9 d (13,5)					
6b				136,5-122,4		1,84 s

a) Jeweils oberer Wert : CO-Gruppe trans zu P, unterer Wert: CO trans S (Ausnahme: 5b)

b) Zuordnung der N-Methylgruppen wie in Tab. 3.

c) THF-Addukte. ^{13}C-Resonanzsignale: δ 67,7 s, 25,2 s

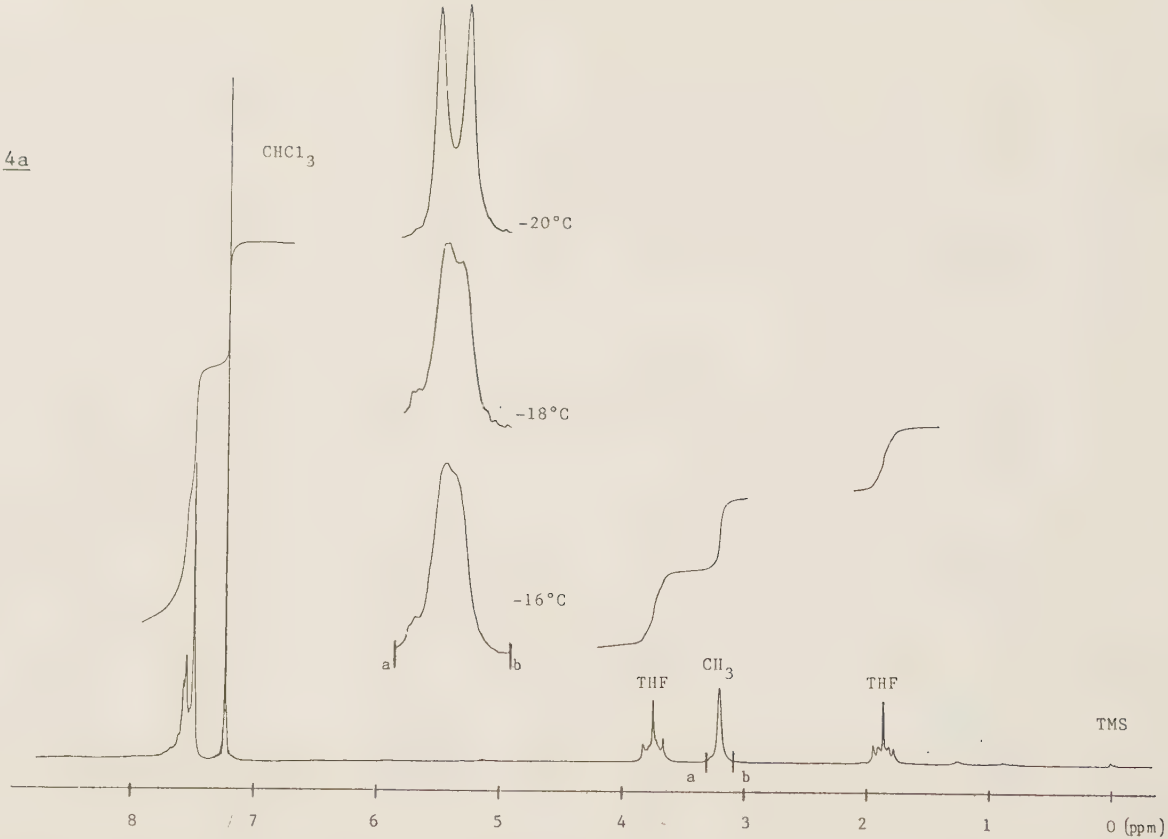


Abb. 4. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(CO)_4Cr(PPh_2C(S)NHMe)\cdot THF$ (4a) (Lsg. $CDCl_3$)

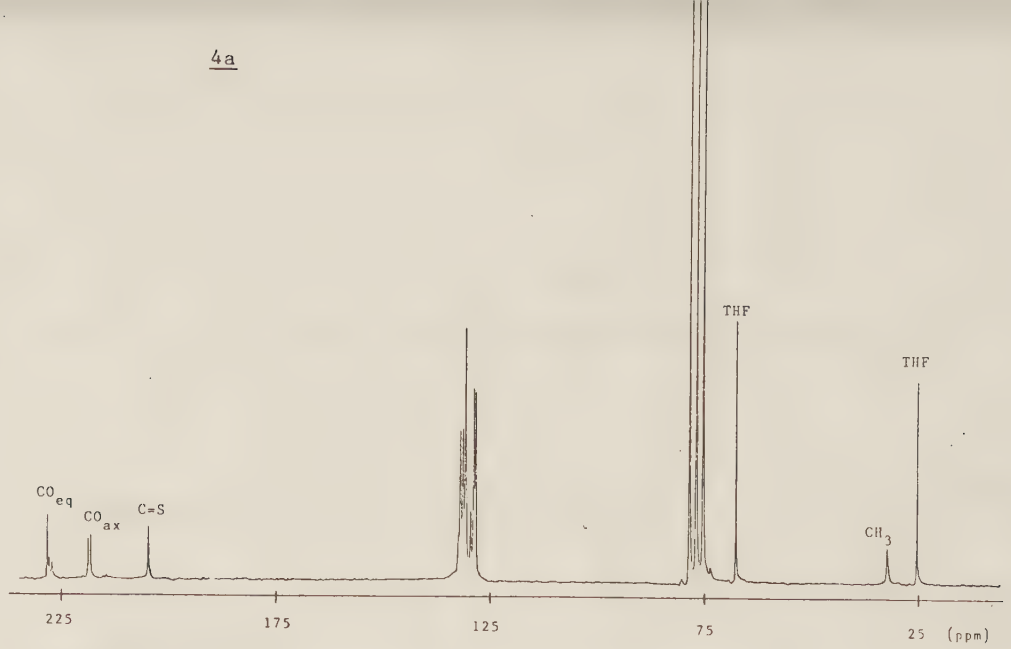


Abb. 5. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(CO)_4Cr(PPh_2C(S)NHMe)\cdot THF$ (4a)

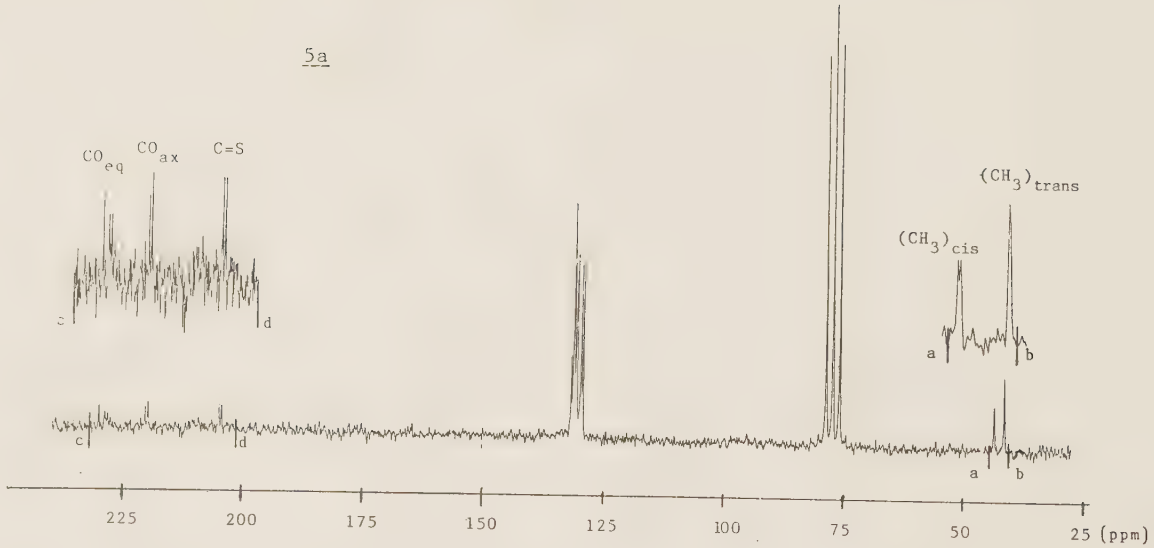


Abb. 6. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(CO)_4CrPPh_2C(S)NMe_2$ (5a) (Lsg. $CDCl_3$).

(Zuordnung siehe Tabelle 4)

feld-Signal bei δ = 211,6 ppm der CO-Gruppe trans zum Phosphor zuzuordnen[47].

Die CS-Resonanzen der Komplexe 3a-c bis 5a-c erscheinen in einem engen Bereich von 203-208 ppm; im N-Silylkomplex 6a ist das CS-Signal stärker entschirmt[19]. In 5a-c zeigt das üblicherweise der zu Phosphor cis-ständigen Methylgruppe zugeordnete Signal[23] eine Dublett-Aufspaltung von etwa 3 Hz (Abb. 6)[45].

2.4. Kristallstruktur von $(CO)_4Cr(PPh_2C(S)NHMe).THF$ (4a)[46]

Durch Kristallisation aus THF/n-Hexan-Gemisch wurden rote, quaderförmige Einkristalle des Komplexes 4a erhalten. Die Strukturbestimmung* von 4a bestätigt, daß der Chelatligand P,S-koordiniert in der Z-Konfiguration vorliegt (vgl. Abb. 7 und Tab. 5). Der Chelat-Vierring ist über die P,S-Verbindungslinie mit einem Diederwinkel von 165° gefaltet, der somit etwas größer ausfällt als im verwandten Mangan-Komplex $fac\text{-}Br(CO)_3Mn(PPh_2C(S)NHPh)$[6,11]. Während die P-Metall-S-Bindungswinkel in der gleichen Größenordnung liegen, ist der S-C5-P-Winkel in 4a um 6° aufgeweitet. Die Differenz der S-C5- und N-C5-Abstände (165,3 bzw. 131,9 pm) ist bei gleichem P-C5-Abstand geringer als im genannten Mangan-Komplex[6]. Damit unterscheidet sich der neutrale Phosphinothioformamid-Ligand klar von seiner deprotonierten Form, die deutlich kürzere C-N- (126-128 pm) und längere C-S-Abstände (173-176 pm) aufweist[11,49].

---

* Die Strukturbestimmung wurde von Herrn Dr. W. Hiller, Univ. Tübingen, durchgeführt.

Tabelle 5. Kristalldaten von $(CO)_4Cr(PPh_2C(S)NHMe)\cdot THF$ (4a)

Formel	$C_{22}H_{22}CrNO_5PS$
Molmasse	495,45
Kristallklasse	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 1076,6(3)pm
	b = 1235,8(3)pm
	c = 915,1(3)pm
	α = 97,99(4)°
	β = 92,73(5)°
	γ = 87,63(5)°
Zellvolumen	$V = 1203,6\cdot 10^6 pm^3$
Formeleinheiten	Z = 2
Dichte	$\rho_x = 1,367\ g.cm^{-3}$

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in

$(CO)_4Cr(PPh_2C(S)NHMe) \cdot THF$ (4a)

Abstände in pm (σ)			
Cr-S	250,7(1)	S-C5	165,3(5)
Cr-P	234,8(1)	P-C5	183,3(5)
Cr-C1	183,9(5)	N-C5	131,9(5)
Cr-C2	189,0(5)	N-C6	144,6(7)
Cr-C3	188,6(5)	N-H1	96
Cr-C4	183,5(5)	N···O31	280,9(7)
O1-C1	115,4(5)	O31···H1	191
O2-C2	113,6(5)	O31-C32	129,7(1)
O3-C3	115,0(5)	O31-C35	137,6(9)
O4-C4	115,3(5)	C32-C33	137,8(2)
P-C11	182,6(4)	C33-C34	147(2)
P-C21	181,2(4)	C34-C35	140,6(14)
Winkel in Grad (σ)			
S-Cr-P	71,01(4)	Cr-S-C5	89,0(2)
S-Cr-C1	97,5(2)	Cr-P-C5	90,0(1)
S-Cr-C2	91,7(2)	Cr-P-C11	127,4(2)
S-Cr-C3	93,8(1)	Cr-P-C21	119,3(1)
S-Cr-C4	170,9(2)	C5-P-C11	105,6(2)
P-Cr-C1	168,4(2)	C5-P-C21	105,3(2)
P-Cr-C2	91,6(1)	C11-P-C21	104,7(2)
P-Cr-C3	92,5(1)	C5-N-C6	123,4(5)
P-Cr-C4	99,9(2)	C5-N-H1	115
C1-Cr-C2	87,6(2)	C6-N-H1	121
C1-Cr-C3	89,3(2)	S-C5-N	126,4(4)
C1-Cr-C4	91,7(2)	S-C5-P	108,0(2)
C2-Cr-C3	174,0(2)	P-C5-N	125,4(4)
C2-Cr-C4	88,2(2)		
C3-Cr-C4	86,7(2)		

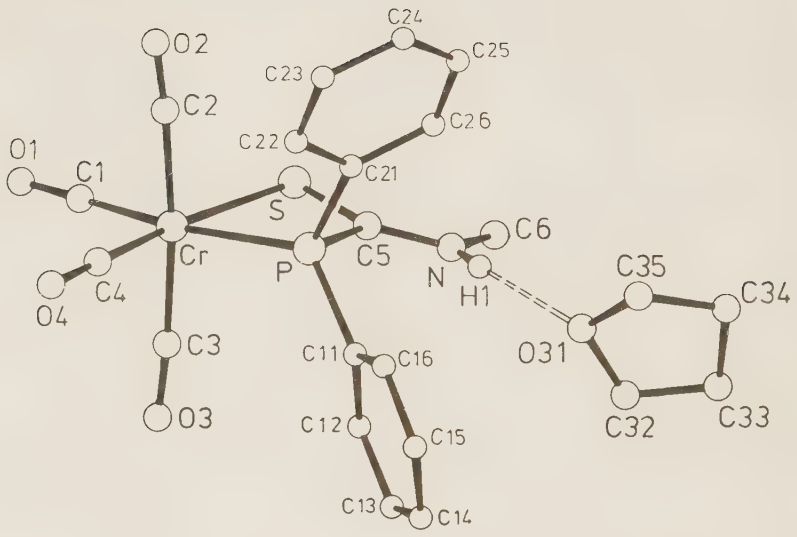


Abb. 7. Molekülstruktur von $(CO)_4Cr(PPh_2C(S)NHMe)\cdot THF$ (4a)

Die Molekülgeometrie des Thioamid-Strukturelements ist planar (Ausgleichsebene SPC5N(C6); mittlere Abweichung 3 pm). Der N-C6-Abstand entspricht mit 144,6 pm dem Wert der zu Phosphor transständigen N-Methylgruppe im tertiären Phosphinothioformamid $Ph_2P(S)C(S)NMe_2$ [22]. Mit 121° ist der C6-N-H1-Winkel stärker aufgeweitet als im Mangan-Komplex (115°)[6]. Der N-H1-Abstand liegt mit 96 pm (≙ Summe der Kovalenzradien) in der gleichen Größenordnung wie im Triethylammonium-Kation des Wolfram-Phosphinit-Komplexes $(Et_3NH)^+$ $((CO)_5WPPh_2O)^-$ [50].

Das koordinierte THF-Molekül nimmt die Twist-Konformation ein und bildet mit dem Thioamid-Liganden eine gewinkelte O-H-N-Wasserstoffbrücke (164°). Der O-H-Abstand ist mit 191 pm erheblich größer als in dem genannten Wolfram-Komplex; im gleichen Sinne nimmt der N-O-Kontaktabstand von 260 auf 281 pm zu. Es liegt demnach eine schwache Wasserstoff-Brückenbindung vor; der O-H-Abstand ist aber gegenüber der Summe der van der Waals-Radien (252 pm)[51] immer noch signifikant verkürzt.

3. Versuche zur Darstellung von mehrkernigen Komplexen

3.1. Darstellung von cis-Bis(thioformamid)-Komplexen

Die ein- und zweizähnig koordinierten Komplexe mit sekundären und N-silylierten Thioamid-Liganden, die noch über ein reaktives Zentrum am Stickstoff verfügen, sollten prinzipiell zum Aufbau von Zweikern-Komplexen geeignet sein. In diesem Zusammenhang erschien uns die Darstellung von cis-Bis(thioformamid)-Komplexen als Ausgangsstufen für cyclische, ligandverbrückte Verbindungen von Interesse. Diese einzähnig P-koordinierten Tetracarbonyl-Komplexe 7a-c erhält man in geringer Ausbeute durch photochemische Umsetzung der Liganden mit Metallhexacarbonylen in Cyclohexan-Lösung bei Raumtemperatur im Molverhältnis 2:1. Wegen der hohen Tendenz zur Chelatbildung zersetzen sich die Lösungen von 7a-c nach kurzer Zeit und erwiesen sich für weitere Versuche als ungeeignet. Von Molybdän und Wolfram lassen sich im Festzustand cis-konfigurierte Komplexe erhalten, während der Chromkomplex 7a die trans-Anordnung einnimmt. In Lösung liegen wahrscheinlich in allen drei Fällen cis-trans-Isomerengemische vor. Charakteristisch für die cis-Konfiguration ist eine Hochfeldverschiebung des N-Methylsignals im ^{1}H-NMR-Spektrum (δ (CH_3) < 3 ppm).

$$M(CO)_6 + 2\ Ph_2PC(S)NHMe \xrightarrow[-2\ CO]{} (CO)_4M(PPh_2C(S)NHMe)_2 \qquad (5)$$

M =	Cr	Mo	W
	7a	7b	7c

3.2. Darstellung von Mehrkern-Komplexen

Für die Versuche zur Darstellung von Mehrkern-Komplexen wurde das $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ wegen seiner bekannten Neigung zur Stickstoff-Koordination benutzt[14,15]. Bei der Umsetzung des N-silylierten Komplexes 6a bzw. des sekundären Thioamid-Komplexes 3a in Gegenwart von Basen (Et_3N, $i\text{-}Pr_2NEt$) entstand jedoch - wie das IR-Spektrum (Abb. 8) und ^1H-NMR-Spektrum zeigt - der bereits bekannte P,S-Thioformimidat-Komplex $[CpMo(CO)_2SC(NPh)PPh_2]$[14,17] durch Ligand-Übertragung[52] vom Chrom zum Molybdän. Das neutrale Phosphinothioformamid erweist sich im Unterschied zum anionischen Liganden[3,19,21] für die Verbrückung zweier Metallzentren als ungeeignet.

3.3. Darstellung von Methylen-bis(thioformimidoestern)

Da die direkte Verknüpfung über den Thioamid-Liganden nicht gelang, wurde versucht, zwei P,S-Chelat-Moleküle durch Alkylierung mit 1,n-Dibromalkanen zu verbinden. Der mit n-Butyllithium deprotonierte sekundäre Thioamid-Komplex 3a erwies sich aber gegenüber Dibrommethan, 1,2-Dibromethan und trans-Dibromethylen als inert. Offensichtlich ist die Nucleophilie des Schwefels im koordinierten neutralen Thioamid-Liganden zu gering. Im Gegensatz dazu lassen sich Mangan-Komplexe mit anionischen Thioformimidat-Komplexen leicht alkylieren[6]. Deshalb werden die Thioamid-Anionen direkt mit 1,n-Dihalogenalkanen umgesetzt. Als einziges definiertes Reaktionsprodukt erhält man mit Dibrommethan die entsprechenden Methylen-bis(thioformimidoester) 8 und 9:

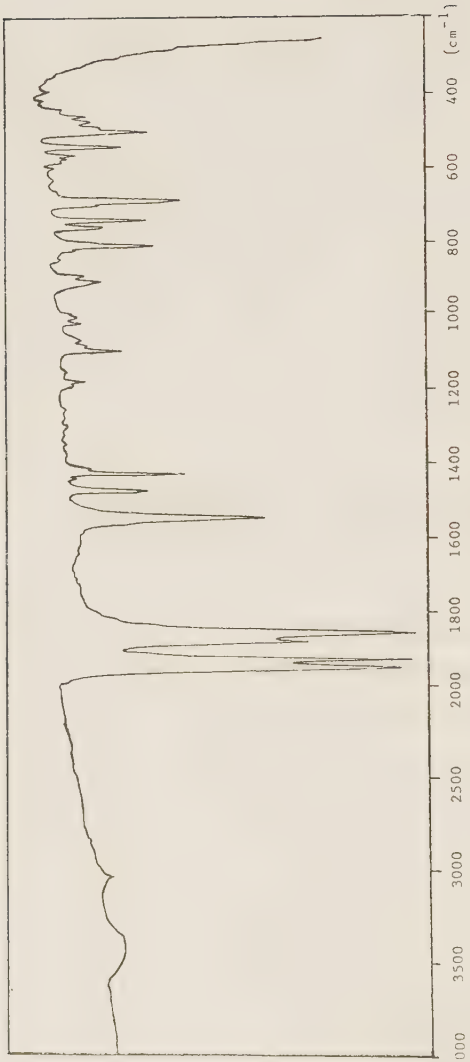


Abb. 8. IR-Spektrum von $((CpMo(CO)_2SC(NPh)PPh_2)$ (fest, KBr).

$$Ph_2PC(S)NHR^1 + n\text{-}BuLi \xrightarrow[0°C]{THF} (Ph_2PC(NR^1)S)^- Li^+ + n\text{-}BuH \quad (6)$$

$$2\ (Ph_2PC(NR^1)S)^- Li^+ + CH_2Br_2 \xrightarrow[-2LiBr]{} (Ph_2PC(NR^1)S)_2CH_2 \quad (7)$$

8: R^1 = Ph

9: R^1 = Me

Die blaßgelben Thioformimidoester sind in fester Form luftstabil, lösen sich gut in THF und Chloroform und sind unter Argon-Atmosphäre lange Zeit haltbar.

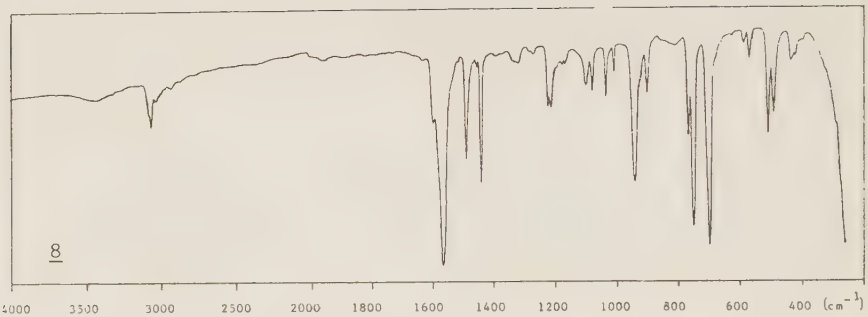
3.4. Spektroskopische Daten

Die kurzwellige Lage von ν_1(NCS) in den Thioformimidoestern 8 und 9 bei 1555 bzw. 1568 cm^{-1} (vgl. Abb. 9) läßt auf eine C=N-Doppelbindung schließen[6]. Ebenso wie in den monofunktionellen Thioformimidoestern[13] wird ν_2(NCS) nicht beobachtet.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 8 und 9 zeigen ein Singulett bei 4,57 bzw. 4,38 ppm (vgl. Tab. 7) für die CH_2-Gruppe; für die Methylgruppen in 9 beobachtet man ein Dublett bei 3,32 ppm mit $^4J(PH)$= 1,2 Hz.

Die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der Thioformimidoester 8 und 9 zeigen neben den Aromaten-Multipletts ein Dublett für die NCS-Gruppe und das Singulett der aliphatischen CH_2-Gruppe sowie das Dublett der Methylgruppen in 9.

In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Thioformimidoester 8 und 9 beobachtet man ein Singulett für die die beiden chemisch äquivalenten P-Atome.



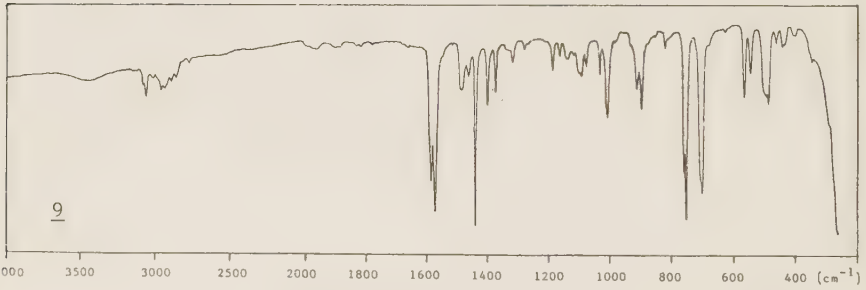


Abb. 9. IR-Spektren von $(Ph_2PC(NPh)S)_2CH_2$ (8, oben) und $(Ph_2PC(NMe)S)_2CH_2$ (9, unten) (fest, KBr).

Tabelle 7. NMR-Daten der Methylen-bis(thioformimidoester) 8 und 9. ^{1}H-, ^{13}C-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ(ppm); in Klammern: Betrag der Kopplungkonstanten $^{4}J(PH)$, $^{1}J(PC)$, $^{3}J(PC)$ (Hz) - ^{31}P-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ(ppm).

	8	9
^{1}H-NMR		
δ(C_6H_5)	7,55-6,46 m	7,44-7,31 m
δ(CH_2)	4,57 s	4,38 s
δ(CH_3)		3,32 d
		(1,2)
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR		
δ(CN)	171,8 d	164,0 d
	(52,6)	(48,1)
δ(N-C_6H_5)	150,7 d	
(ipso-C)	(11,4)	
δ(C_6H_5)	120,0-135,1 m	124,1-130,7 m
δ(CH_3)		38,3 d
		(34,3)
δ(CH_2)	31,5 s	25,8 s
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR		
δ	-4,35 s	-9,51 s

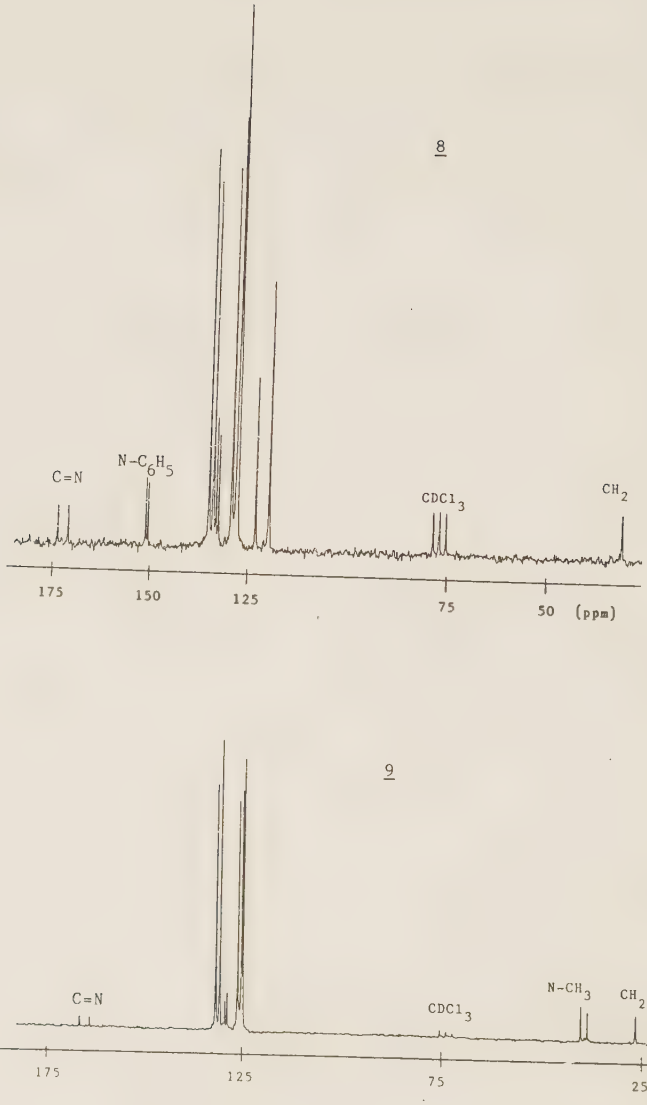


Abb. 10. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $(Ph_2PC(NPh)S)_2CH_2$ (8) und $(Ph_2PC(NMe)S)_2CH_2$ (9) (Lsg. $CDCl_3$).

4. Darstellung und Eigenschaften von einzähnig koordinierten Tetracarbonylmetall-Komplexen

4.1 Substitution von Chelatkomplexen mit σ-Donorliganden

Die Darstellung der einzähnig koordinierten Tetracarbonylmetall-Komplexe erfolgt durch Einwirkung von Triphenylphosphin, -arsin und -stibin auf die Chelat-Komplexe 4a-c in THF bei -30°C oder in Methanol bei Raumtemperatur unter teilweise reversibler Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung ohne CO-Substitution. Hierbei können prinzipiell cis-trans-Isomere entstehen, die spektroskopisch unterscheidbar sind (s. Abschnitt 4.2).

$$(CO)_4MPPh_2C(S)NHMe + XPh_3 \longrightarrow Ph_3XM(CO)_4PPh_2C(S)NHMe \qquad (8)$$

4a-c — cis, trans

M / X	Cr	Mo	W
P		10b	10c
As	11a		11c
Sb			12c

Versetzt man eine Lösung von 4a-c mit Ph_3P, Ph_3As oder Ph_3Sb bei Raumtemperatur, so tritt nur unvollständige Reaktion ein. Nach Zugabe von n-Hexan und Aufbewahren bei -30°C fallen die Verbindungen 10b,c, 11a,c und 12c nach einigen Tagen als gelbe Kristalle aus.

Eine sehr elegante Reaktionsmethode besteht in der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Da das entstehende Produkt in Methanol schwer löslich ist, kann es leicht abgetrennt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode

besteht in der kürzeren Reaktionszeit von wenigen Stunden. Die erhaltenen Komplexe 10b,c, 11a,c und 12c fallen als blaßgelbe, kristalline Verbindungen an, die im trockenen Zustand bei Raumtemperatur stabil sind. Sie können ohne weitere Schutzmaßnahmen an der Luft gehandhabt werden. Bei Raumtemperatur zerfallen sie in Lösung besonders unter Lichteinwirkung langsam, dagegen bei 50°C rasch, unter Rückbildung des Chelat-Komplexes und Eliminierung des Liganden.

4.2 Spektroskopische Daten

Im Carbonylbereich des IR-Spektrums (fest, KBr) von 10c, 11a und 12c (Tab. 8) treten drei, im Falle von 11c sogar vier Absorptionen auf, die möglicherweise auf Zersetzung hindeuten. Das IR-Spektrum von 10b, 11c und 12c entspricht dem cis-Isomeren (Abb. 11), von 10c dagegen der trans-Anordnung; die Zuordnung von 11a ist nicht ganz sicher. Die Lösungsmittelspektren sind zur Konfigurationsbestimmung weniger geeignet, da bei Raumtemperatur bereits cis-trans-Isomerisierung (s. Abschnitt 3.1) eintreten kann.

Die ^{1}H-NMR-Spektren ergeben bei tiefer Temperatur einheitlich zwei Resonanzbereiche, wobei die Signale zwischen δ = 2,87 und 3,25 ppm den Protonen der N-Methylgruppe zuzuordnen sind (s. Tab. 9). Wie in Kap. 3 beschrieben, unterscheiden sich die cis- und trans-Isomeren in der chemischen Verschiebung (cis: $\delta \leq 3{,}0$ ppm).

Im Gegensatz zu den Komplexen 11a,c und 12c, die durch ein Singulett in den ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren charakterisiert sind, enthalten die Spektren der Komplexe 10b,c zwei Dubletts,

welche auf die beiden unterschiedlich gebundenen, miteinander koppelnden Phosphoratome zurückzuführen sind[53,54]. Das ^{31}P-NMR-Spektrum von 10c ergibt bei tiefer Temperatur das trans-Isomere mit $^{2}J(PP')$ = 61,9 Hz und einer Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante von 284 Hz[38,54]. Dagegen liegt bei Raumtemperatur überwiegend cis-Isomere (vgl. Abb. 12) mit $^{2}J(PP')$ = 24,3 Hz und $^{1}J(^{183}W-^{31}P)$ = 233 Hz vor. Die Tieftemperatur-Messungen von 11c und 12c weisen aufgrund der $^{1}J(WP)$-Kopplungskonstanten (239 bzw. 248 Hz) auf das cis-Isomere[38] hin. Das ^{31}P-Spektrum von 10b zeigt bei tiefer Temperatur das cis-Isomere mit einer $^{2}J(PP')$-Kopplung von 26,3 Hz. Dagegen ist für den Cr-Komplex 11a im festem Zustand und bei tiefer Temperatur auch in Lösung das trans-Isomere anzunehmen, das sich beim Erwärmen in die cis-Form umlagert.

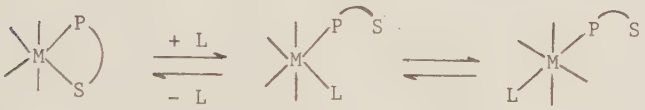
In den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren konnten nur die Signale der Methyl- und Phenyl-Gruppen beobachtet werden (s. Tab. 9).

Die Ergebnisse zeigen, daß der Verlauf der Substitution sowohl vom Metall als auch vom Liganden abhängt. Nach den Regeln der Substitution an oktaedrischen Metallcarbonylen ist davon auszugehen, daß in jedem Fall zunächst das cis-Isomere gebildet wird, das sich bei 10b, 11c und 12c auskristallisieren läßt. Dagegen fallen 10c und 11a als trans-Isomere an. Wie besonders der Vergleich von 10b und 10c sowie 10c und 11c, 12c zeigt, wird der Reaktionsverlauf weniger von sterischen Faktoren als von der Löslichkeit der cis-trans-Isomeren beeinflußt[55]. Die thermodynamische Präferenz der cis-Form zeigt sich ganz klar darin, daß Lösungen der trans-Isomeren nur bei tiefen Temperaturen beständig sind. Beim Erwärmen wandeln sie sich reversibel in die cis-Form um, die teilweise unter Abspaltung

Tabelle 8. IR-Daten der Tetracarbonyl-Komplexe 10b,c, 11a,c und 12c (fest, KBr; in Klammern: Lösungsmittel) (cm^{-1}). Die Zuordnung der Stereoisomeren bezieht sich auf das Feststoff-Spektrum.

Komplex	ν(CO)				ν(NH)	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)
10b cis	2015 m	1919 s	1903 vs	1874 s	3345 w	1498 m	1337 w
	(2014 m	1923 sh	1903 vs	($CHCl_3$))			
10c trans	2017 m	1916 sh	1888 vs		3357 w	1501 w	1340 w
	(2018 w	1950 w	1893 vs	($CHCl_3$))			
11a cis?	2007 w	1945 m	1882 vs		3365 w	1497 w	1333 w
	(2007 w	1942 vs	1892 vs	($CHCl_3$))			
11c cis	2014 m	1912 s	1891 vs	1853 s	3354 w	1506 w	1343 w
	(2014 m	1922 s	1900 vs	($CHCl_3$))			
12c cis	2018 m	1911 vs	1869 s		3360 w	1510 w	1345 w
	(2021 m	1931 s	1904 vs	(CCl_4))			

des XPh_3-Liganden in den Ausgangs-Chelatkomplex übergeht. Es handelt sich also grundsätzlich um eine reversible Reaktionsfolge, deren Gleichgewichtslage von den Reaktionsbedingungen abhängt.



cis trans

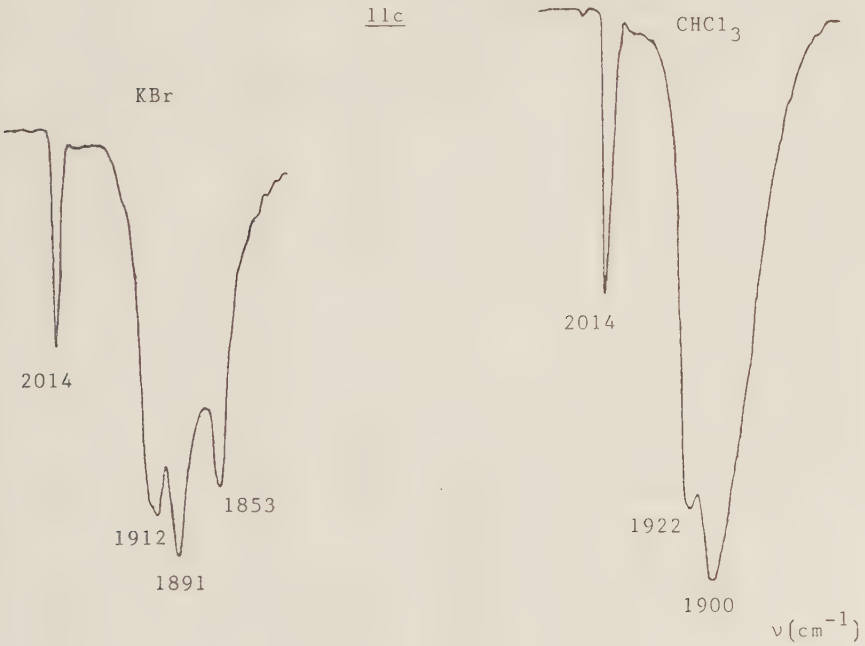


Abb. 11. (CO)-Bereich im IR-Spektrum von $Ph_3AsW(CO)_4PPh_2C(S)NHMe$ (11c); a) fest, KBr; b) in $CHCl_3$.

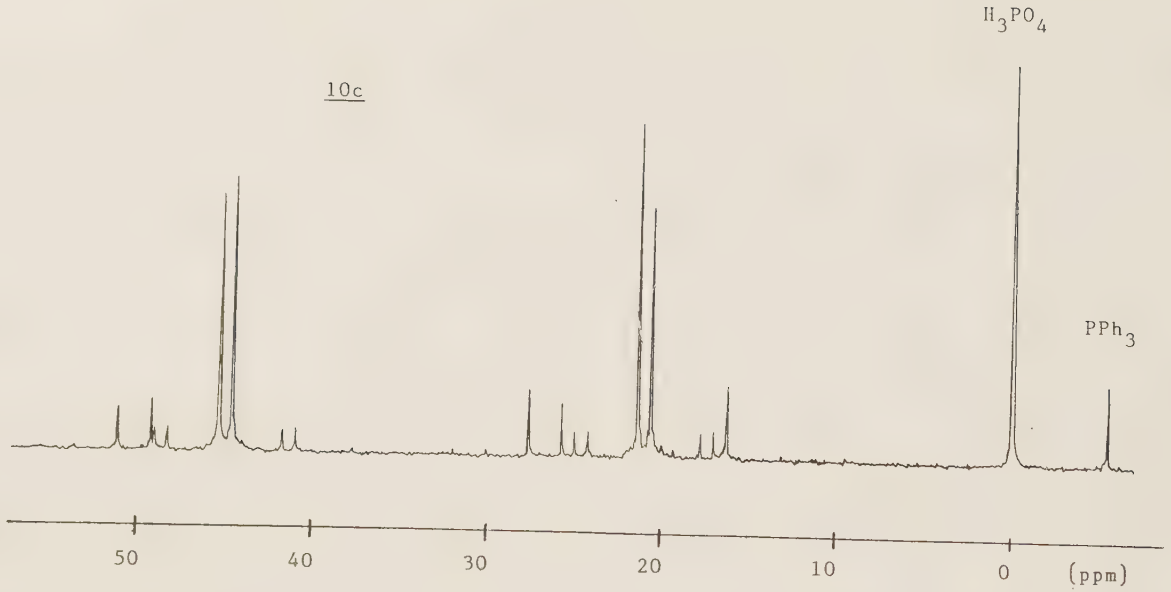


Abb. 12. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_3PW(CO)_4PPh_2C(S)NHMe$ (10c) (Lsg. THF, Temperatur 30°C)

Tabelle 9. NMR-Daten der Tetracarbonyl-Komplexe 10b,c, 11a,c und 12c. Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; (ppm); in Klammern: Betrag der Kopplungskonstanten $^3J(CH_3-NH)$, $^4J(PH)$, $^3J(PC)$ (Hz). - ^{31}P-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ(ppm); Sämtliche Spektren wurden bei -30°C aufgenommen.

	10b cis	10c trans	11a trans	11c cis	12c cis
^1H-NMR					
$\delta(C_6H_5)$	7,48-7,33 m	7,45-7,34 m	7,45-7,30 m	7,43-7,29 m	7,34-7,28 m
$\delta(CH_3)$	2,99 d (4,6)	3,24 dd (4,8 , 0,8)	3,25 d (4,6)	3,02 dd (4,8 , 0,8)	2,87 d (4,4)
$^{13}C\{^1H\}$-NMR					
$\delta(C_6H_5)$		133,5-127,7 m		136,0-128,1 m	135,2-128,5 m
$\delta(CH_3)$		34,04 s		33,84 d (2,7)	31,81 s
$^{31}P\{^1H\}$-NMR					
δ(P-Chelat)	58,3 d	49,1 d	57,5 s	44,2 s	48,3 s
δ(P-Subst.)	35,4 d	26,2 d			
$^2J(PP)$, $^1J(WC)^a$	^2J_c 26,3	^2J_t 59,0		^1J_c 239,3	^1J_c 248,5

a) J_c, J_t: cis- und trans-Kopplung.

5. Darstellung und Komplexierung eines optisch aktiven Phosphinothioformamid-Liganden

Wie die Untersuchungen von BRUNNER[28-31] gezeigt haben, lassen sich chirale Thioamide und ähnliche Komplex-Liganden mit asymmetrischen Substituenten am Stickstoff leicht aus käuflich erhältlichen, optisch reinen, primären Aminen darstellen.

Es lag daher nahe, einen Syntheseweg für entsprechende Phosphinothioformamide zu suchen. Die sek. Thioformamide sollten über die chiralen Isothiocyanate zugänglich sein.

Da der N-Substituent bei allen Teilschritten nicht direkt an der Reaktion beteiligt ist, verläuft die Synthese unter Retention der Konfiguration. Die beobachtete Änderung des Drehwerts ist eine reine Stoffeigenschaft. Durch Koordination der so erhaltenen optisch reinen Phosphinothioformamide an das Cyclopentadienylmetalldicarbonyl-Gerüst kann dann der kinetische und thermodynamische Einfluß des Liganden auf die Konfiguration am Metall untersucht werden. Dabei ist zu beachten, daß die P,S-Koordination bevorzugt wird und somit nur eine geringe optische Induktionswirkung zu erwarten ist, da die Asymmetriezentren über vier Bindungen voneinander getrennt sind. Mit Hilfe des P=O-Derivats sollte jedoch auch eine S,N-Koordination[15-17] am Metall mit entsprechend höherer Induktionswirkung[32] möglich sein.

5.1. Synthesemethoden

5.1.1. Darstellung von chiralen Isothiocyanaten

Zur Darstellung des Isothiocyanats wurden zwei einfache Methoden verwendet:

a) Umsetzung von primärem Amin mit CS_2 in Anwesenheit von Triethylamin und Zugabe von Chlorameisensäureethylester[56].

$$RNH_2 + CS_2 + Et_3N \xrightarrow{+ ClCOOC_2H_5} RNHC(S)SC(O)OC_2H_5 + Et_3NHCl \quad (10)$$

$$RNHC(S)SC(O)OC_2H_5 \xrightarrow[- C_2H_5OH, - COS]{} R\text{-}N{=}C{=}S \quad (11)$$

b) Umsetzung von primärem Amin und CS_2 in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid[57].

$$R'N{=}C{=}NR' + CS_2 + RNH_2 \xrightarrow{Ether} R\text{-}N{=}C{=}S + R'NHC(S)NHR' \quad (12)$$

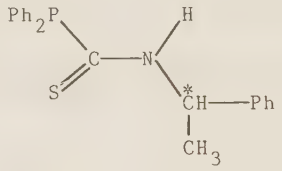
$R' = C_6H_{11}$

Ausgehend von (-)-(S)-1-Phenylethylamin wurde (+)-(S)-1-Phenylethylisothiocyanat (13) nach beiden Methoden in sehr hoher Ausbeute isoliert und konnte durch Destillation bei $50°C/10^{-5}$bar in Form einer farblosen, wenig luftempfindlichen Flüssigkeit erhalten werden. Die Identität und Reinheit der Verbindung wurde durch das IR- und ^{1}H-NMR-Spektrum (Tab. 10) gesichert.

5.1.2. Darstellung von (S)-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformamid

Zur Darstellung der sekundären Phosphinothioformamide setzt man Diphenylphosphin mit Isothiocyanaten um[43,58].

$$Ph_2PH + R\text{-}N{=}C{=}S \longrightarrow Ph_2PC(S)NHR \qquad (13)$$



(Z)

(-)-(S)-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformamid (14)

Das entsprechende chirale Thioamid 14 konnte durch Reaktion der äquimolaren Menge Diphenylphosphin mit (S)-1-Phenylethylisothiocyanat (13) ohne Verwendung eines Lösungsmittels gewonnen werden. 14 wurde quantitativ in Form eines gelben, luftempfindlichen Öls erhalten. Die spektroskopische Untersuchung ergab keinerlei Hinweis auf Nebenprodukte. Die IR- und NMR-Daten der Verbindung sind in Tab. 10 enthalten.

5.1.3. Darstellung von (Cyclopentadienyl)dicarbonylmetall-Komplexen mit chiralen Chelatliganden

Setzt man äquimolare Mengen des neutralen Liganden 14 mit $CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo, W) und K_2CO_3 oder KOH in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur um, so entstehen die Chelat-Komplexe

Tab. 10. IR- und NMR-Daten der Verbindungen 13 und 14. IR: Filmspektrum; $\nu(cm^{-1})$. - ^{1}H-, ^{13}C-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ(ppm); in Klammern: Betrag der Kopplungskonstanten $^{3}J(C\underline{H}-C\underline{H}_3)$, $^{1}J(PC)$, $^{3}J(PC)$ (Hz). - ^{31}P-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ(ppm).

	13	14
IR		
ν(NH)		3334 s
ν(N=C=S)	2087 vs (br)	
ν_1(NCS)		1480 vs
ν_2(NCS)		1361 vs
^{1}H-NMR		
δ(NH)		8,5 s
$\delta(C_6H_5)$	7,4-7,3 m	7,5-7,1 m
δ(CH)	5,0-4,8 m	6,0-5,6 m
$\delta(CH_3)$	1,66 d (6,75)	1,45 d (6,75)
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR		
δ(CS)		206,3 d (38,7)
δ(C1) (C-Phenyl)		141,2 s
$\delta(C_6H_5)$		134,8-126,0 m
δ(CH)		54,4 d (1,36)
$\delta(CH_3)$		20,6 s
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR		
δ		17,3 s

15 und 16 in guter Ausbeute.

$$Ph_2PC(S)NHCH(Ph)CH_3 + CpM(CO)_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Base} CpM(CO)_2SC\{NCH(Ph)CH_3\}PPh_2 \quad (14)$$

Base = K_2CO_3, KOH

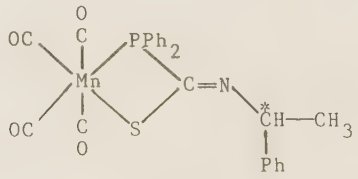
15: M = Mo (+)

16: M = W (+)

Die nach den Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren optisch rein erhaltenen Komplexe 15 und 16 sind gelbe bis orange, kristalline Verbindungen, die in trockenem Zustand bei Raumtemperatur stabil sind. Sie können ohne weitere Schutzmaßnahmen an der Luft gehandhabt werden. Die Löslichkeit der Komplexe in gebräuchlichen organischen Solvenzien, z.B. THF, Benzol, $CHCl_3$, ist sehr gut.

5.1.4. Darstellung von Tetracarbonyl-(S)-[(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformimidato-P,S]mangan(I)

Der Mangankomplex 17 läßt sich analog aus $(CO)_5MnCl$ und 14 in methanolischer Lösung mit K_2CO_3 als Base bei Raumtemperatur darstellen.



17 (-)

5.2. Spektroskopische Daten

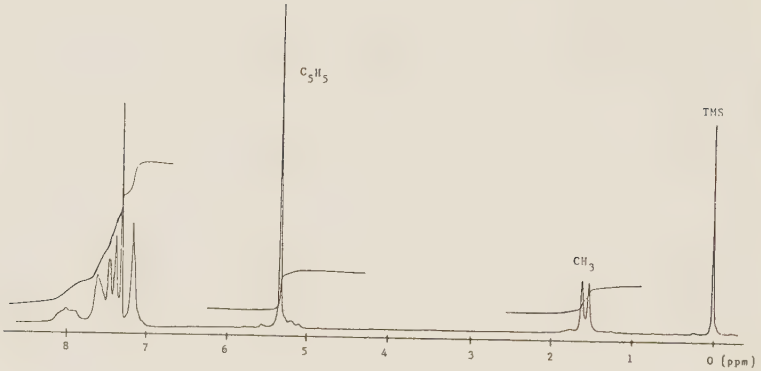
5.2.1. IR-Spektren

In den IR-Spektren der Komplexe 15 und 16 beobachtet man die zwei erwarteten ν(CO)-Banden (Tab. 11). Die bei höherer Frequenz erscheinende symmetrische CO-Valenzschwingung ist deutlich intensiver als ν_a(CO). Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden deutet auf cis-Stellung der CO-Liganden hin[59,60]. Entsprechend der annähernden C_{2v}-Lokalsymmetrie der cis-$M(CO)_4$-Einheit sind für den Komplex 17 vier CO-Valenzschwingungen der Rasse $2A_1 + B_1 + B_2$ zu erwarten. Die beiden mittleren Banden fallen in Lösung zusammen (vgl. Tab. 11). Dabei kann die intensivste Bande der antisymmetrischen Schwingung der zueinander trans-ständigen CO-Gruppen (Rasse B_1) zugeordnet werden[6,61].

5.2.2. NMR-Spektren

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 15 und 16 (Tab. 11) unterscheiden sich die (+)- und (-)-drehenden Diastereomeren in den chemischen Verschiebungen der Signale des C_5H_5-Restes und der Methylgruppe des Phenylethyl-Restes. Die Ring- und Methyl-Protonensignale treten in den erwarteten Bereichen[28,29] als Singulett bzw. Dublett auf (vgl. Abb. 13 und 14); die Kopplungskonstante ^{3}J(C<u>H</u>-C<u>H</u>$_3$) im Phenylethyl-Rest beträgt 6,7 Hz. Das Methinsignal des Komplexes 15 (bei 5,19 ppm) wird von den Cp-Ringprotonen überlagert und konnte erst durch ein 400 MHz-Spektrum als Dublett von Quartetts aufgelöst werden. Die ^{3}J(HH)- und ^{4}J(PH)-Kopplungskonstanten der CH-Gruppe betragen 6,7 bzw. 2,6 Hz.

(+)-15



(+)/(-)-15

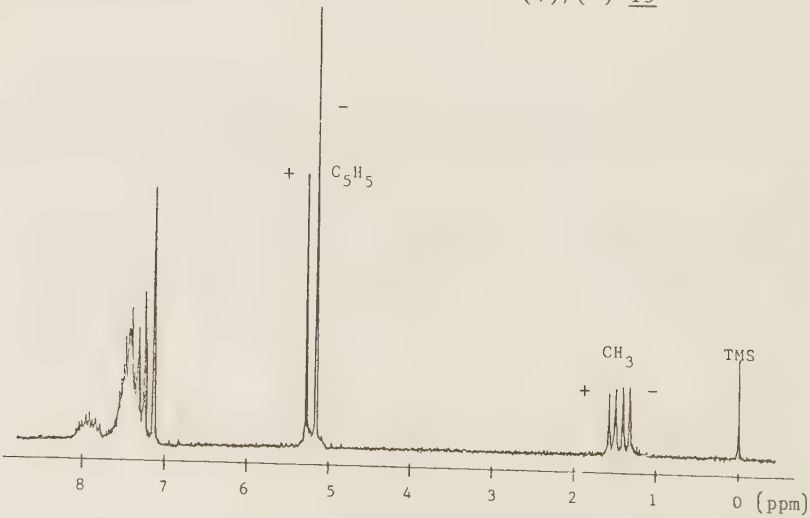


Abb. 13. ^{1}H-NMR-Spektren von $CpMo(CO)_2SC(NCH(Ph)Me)PPh_2$ (15)
(Lsg. $CDCl_3$, oben bei -50°C; unten bei 30°C)

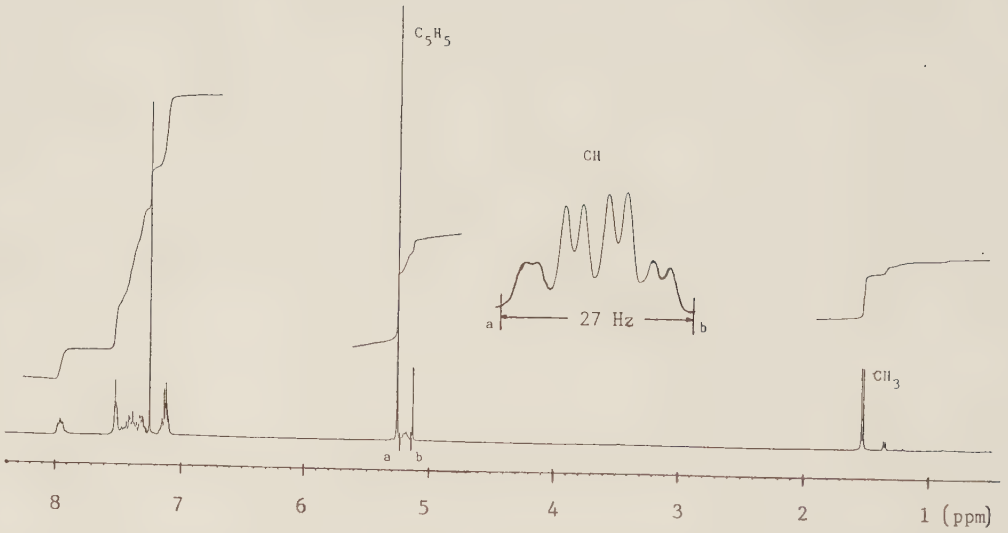


Abb. 14. ^{1}H-NMR-Spektrum von $CpMo(CO)_2SC(NCH(Ph)Me)PPh_2$ (15) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 400 MHz).

Tab. 11. IR- und NMR-Daten der Komplexe 15 17. IR: fest,KBr; in Klammern: Lsg. $CHCl_3$; $\nu(cm^{-1})$. ^1H-, ^{13}C-NMR: Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard; δ(ppm); in Klammern: Betrag der Kopplungskonstanten $^3J(C\underline{H}-C\underline{H}_3)$, $^1J(PC)$, $^3J(PC)$ (Hz). - ^{31}P-NMR: Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard; δ(ppm); in Klammern: $^1J(^{183}W-^{31}P)$ (Hz). Sämtliche ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden bei -30°C aufgenommen.

	(+)-15	(+)-16	(-)-17
IR			
ν(CO)	1952 vs (1964 vs)	1942 vs (1949 vs)	2070 s (2078 m)
	1880 vs (1893 s)	1866 vs (1866 s)	1999 vs(br) (2002 vs)
			1956 vs (1956 s)
			1943 vs
ν(CN)	1566 m	1569 m	1575 m
	1549 m	1555 m	1558 m
^1H-NMR			
$\delta(C_6H_5)$	8,0-7,1 m	8,0-7,1 m	7,8-7,2 m
$\delta(C_5H_5)$	5,30 s	5,37 s	
δ(CH)[a]	5,22-5,16 m	5,24-5,09 m	5,43-5,14 m
$\delta(CH_3)$	1,55 d	1,54 d	1,55 d
	(6,6)	(6,6)	(6,5)
$^{13}C\{^1H\}$-NMR			
δ(CN)	180,0 d	186,5 d	172,7 d
	(52,1)	(55,1)	(56,3)
δ(Cl) (C-Ph)	144,5 s	144,4 s	144,9 d
			(1,4)
$\delta(C_6H_5)$	133,3-126,1 m	132,9-126,0 m	132,1-126,6 m
$\delta(C_5H_5)$	94,2 s	92,7 s	
δ(CH)	56,9 d	56,3 d	59,4 d
	(16,3)	(13,5)	(16,5)
$\delta(CH_3)$	23,6 s	23,6 s	23,7 s
$^{31}P\{^1H\}$-NMR			
δ	23,3 s	0,9 s	32,9 br
		(222,0)	

a) (+)-15 (400 MHz), CH-Signal: δ = 5,19 d,q , $^3J(HH)$ = 6,7 , $^4J(PH)$ = 2,6 Hz.

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Diastereomerenpaare (+)-15/(-)-15 und (+)-16/(-)-16 wurden für die C_5H_5-Signale mit 0,1 ppm und für die CH_3-Signale mit 0,2 ppm gefunden. Die Signale bei höherem Feld sind jeweils dem linksdrehenden Diastereomeren zuzuordnen, wie der Vergleich mit den Tieftemperatur-Spektren der optisch reinen Isomeren ergibt.

Die optisch reinen Stereoisomeren (+)-15 und (+)-16 ergeben bei tiefer Temperatur nur ein ^{31}P-Resonanzsignal (Tab. 11). Dagegen zeigen die epimerisierten Komplexe bei Raumtemperatur zwei Signale. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Diastereomerenpaare (+)-15/(-)-15 und (+)-16/(-)-16 betragen 0,9 bzw. 0,8 ppm (Tieffeldverschiebung). Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Mn-Komplexes 17 zeigt bei tiefer Temperatur nur ein sehr diffuses Signal. Diese Verbreiterung wird durch den Kernspin (I = 5/2) und das Quadrupolmoment (Q = 0,55 x 10^{-28} cm^2)[62] von ^{55}Mn verursacht und ist charakteristisch für die direkte Mangan-Phosphor-Koordination[63].

In den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren von 15-17 erscheint das CN-Signal als Dublett bei δ = 172,7-186,5 ppm ($^1J(PC)$ = 52-56 Hz). Die $^3J(PC)$-Kopplung der CH-Gruppe beträgt 13,5-16,5 Hz.

5.3. Chiroptische Messungen

Die optisch reinen Stereoisomere 15 und 16 sind in festem Zustand konfigurationsstabil, epimerisieren jedoch in Lösung intramolekular nach einer Reaktion 1. Ordnung[64]. Die Abnahme der Drehwerte in Abhängigkeit von der Temperatur wurde für die Komplexe (+)-15 und (+)-16 in Toluol bei 589 nm in Schritten

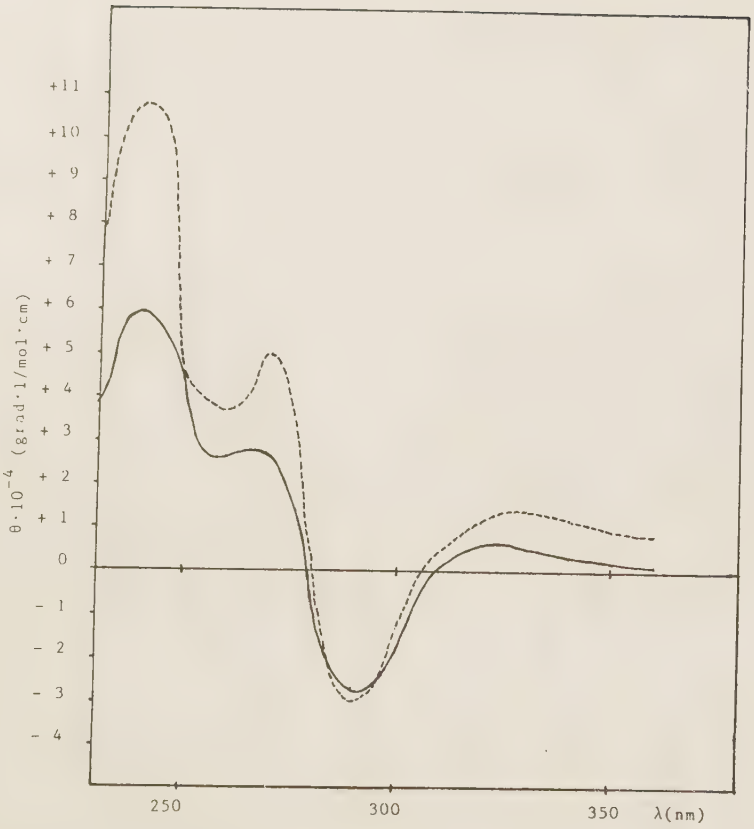


Abb. 15. CD-Spektren von (+)-15 (——) und (+)-16 (---), (Lsg. Ethanol).

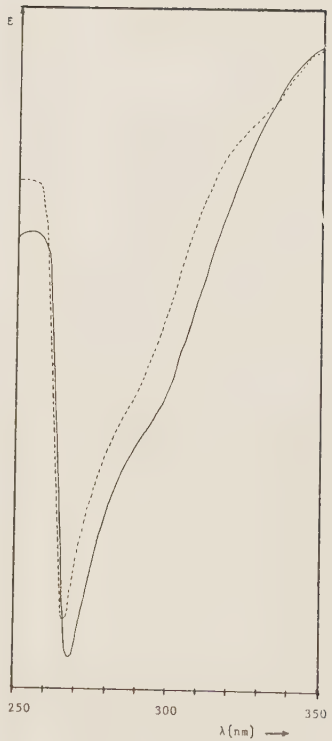


Abb. 16. UV-Spektren der Komplexe (+)-15 (——) und (+)-16 (---) (Lsg. Ethanol).

von 10°C polarimetrisch verfolgt.

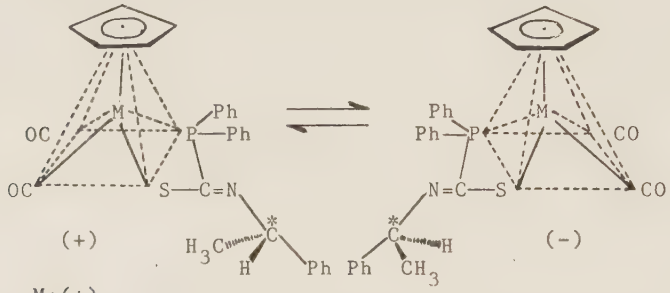
Die Komplexe (+)-15 und (+)-16 epimerisieren verschieden rasch. Vergleicht man die bei 20, 30 und 40°C bestimmten Halbwertszeiten, so läßt sich eine deutliche Abhängigkeit der Epimerisierungsgeschwindigkeit von Zentralmetall M (M = Mo, W) erkennen (Tab. 12). Aus der Steigung der Geraden $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = -k \cdot t$ werden für die Epimerisierung folgende Geschwindigkeitskonstanten erhalten (Tab. 12).

Tab. 12. Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ (min) der Komplexe 15 und 16 in Toluol-Lösung (Schichtdicke 10 cm); Wellenlänge 589 (nm). In Klammern: Geschwindigkeitskonstante (s^{-1}).

Temperatur (°C)	HWZ $\tau_{1/2}$ (min)	15	16
20		111 ($k = 1{,}04 \cdot 10^{-4}$)	112 ($k = 1{,}03 \cdot 10^{-4}$)
30		38 ($k = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$)	44 ($k = 2{,}65 \cdot 10^{-4}$)
40		12 ($k = 9{,}80 \cdot 10^{-4}$)	22 ($k = 5{,}31 \cdot 10^{-4}$)

Die Ergebnisse zeigen, daß die Epimerisierung des Wolframkomplexes 16 deutlich langsamer verläuft. Bei R.T. ist die Halbwertszeit so hoch, daß molekülspektroskopische Messungen in Lösung kaum beeinträchtigt werden.

Die CD-Spektren der Komplexe 15 und 16 (Abb. 15) ergeben nach dem analogen Kurvenverlauf, daß beide Verbindungen mit hoher Wahrscheinlichkeit die gleiche Konfiguration besitzen.



15: M = Mo(+)

16: M = W (+)

Die Umkehrung des Drehsinns bei der Koordination des Liganden 14 zeigt klar, daß der Drehwinkel in erster Linie von der Konfiguration am Metall bestimmt wird. Dafür spricht auch der kleine spezifische Drehwinkel des am Metallzentrum achiralen Mangankomplexes 17, bei dem das Vorzeichen des freien Liganden erhalten bleibt. Wenn auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration von 15 und 16 noch nicht gelang, tritt der stereoselektive Verlauf der Komplexierung deutlich hervor. Ob die 100%-ige asymmetrische Induktion am Metall thermodynamisch oder kinetisch bedingt ist, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Bemerkenswert ist vor allem, daß trotz der großen Entfernung der Asymmetriezentren über vier Bindungen eine hohe Stereoselektivität erreicht wird. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß eine P,N-koordinierte Zwischenstufe mit direkter konformativer Induktion durchlaufen wird. Die CO-Substitution und P-Koordination des Liganden als primärer Schritt ist jedoch gesichert.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden unter Argon-Schutzgas in getrockneten, frisch destillierten, argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Bestrahlung der Metallcarbonyle erfolgte mit einer Hg-Hochdrucklampe Hanau TQ 150 in einem Kühlmantelgefäß mit Stickstoffansatz und Ablaßhahn.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach den angegebenen Literaturzitaten dargestellt:

$Ph_2PC(S)NHPh$[9,58], $Ph_2PC(S)NHMe$[9,58], $Ph_2PC(S)NMe_2$[23], $Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3$[43].

Identität und Reinheit der Substanzen wurden durch Vergleich mit den in der Literatur angegebenen IR- und ^{1}H-NMR-Daten gesichert.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät, Modell 1104, der Firma CARLO ERBA. Zur Schwefelanalyse wurde nach SCHÖNIGER[65] aufgeschlossen und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert.

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: PERKIN-ELMER-Spektralphotometer des Typs 598 mit Datenstation 3600.

NMR: ^{1}H-NMR-Spektren: BRUKER WP 80, WH 90 und WM 400 (int. Standard TMS). ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren: BRUKER WP 80 und WH 90 (Meßfrequenz 20,12 bzw. 22,64 MHz, int. Standard TMS). ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren: BRUKER WP 80 (Meßfrequenz 32,39 MHz; ext. Standard 85-proz. H_3PO_4/D_2O).

MS: MAT 711 A von VARIAN, Bremen (70 eV, 200°C Quellentemperatur, Direkteinlaß bzw. FD-Methode, 8 kV, 50°C; ber. für ^{52}Cr, ^{96}Mo, ^{184}W und ^{55}Mn).

UV: BECKMAN DK-2-Spektralphotometer.

OR: PERKIN-ELMER-Polarimeter 241 MC.

CD: ROUSSEL-Dichrographe CD 185.

Röntgenstruktur: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS (monochromatische Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60 Rechner.

2. Darstellung der Pentacarbonylmetall-Komplexe 1a-c und 2a, $(CO)_5MPPh_2C(S)NHR^1$ (M = Cr, Mo, W; R^1 = Ph, Me)

Je 10 mmol Metallhexacarbonyl werden in 65 ml THF gelöst und unter Durchleitung von Argon ca. eine Stunde bestrahlt. Die Lösungen werden unter Lichtausschluß mit 10 mmol Phosphinothioformamid versetzt und 5 min bei 0°C gerührt. Nach dem Einengen auf etwa 15 ml werden die Reaktionslösungen mit 20 ml gekühltem n-Hexan überschichtet und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Die Komplexe fallen hierbei in Form gelber, luftstabiler Kristalle an.

Pentacarbonyl[(diphenylphosphino)-N-phenylthioformamid-P]-chrom(0) (1a)

Einwaage 2,2 g (10 mmol) $Cr(CO)_6$ und 3,21 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHPh$; Ausb. 4,1 g (80%), Schmp. 88-92°C unter Zers.

$C_{24}H_{16}CrNO_5PS$ (513,42)

Ber. C 56,14 H 3,14 N 2,73 S 6,24

Gef. C 56,24 H 3,15 N 2,69 S 5,96

Molmasse 513 (MS)

Pentacarbonyl[(diphenylphosphino)-N-phenylthioformamid-P]-molybdän(0) (1b)

Einwaage 2,64 g (10 mmol) $Mo(CO)_6$ und 3,21 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHPh$; Ausb. 3,34 g (60%), Schmp. 64-67°C unter Zers.

$C_{24}H_{16}MoNO_5PS$ (557,38)

Ber. C 51,72 H 2,89 N 2,51 S 5,75

Gef. C 51,22 H 2,76 N 2,44 S 5,37

Molmasse 557 (MS)

Pentacarbonyl[(diphenylphosphino)-N-phenylthioformamid-P]-wolfram(0) (1c)

Einwaage 3,5 g (10 mmol) $W(CO)_6$ und 3,21 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHPh$; Ausb. 4,64 g (72%), Schmp. 55-58°C unter Zers.

$C_{24}H_{16}NO_5PSW$ (645,32)

Ber. C 44,67 H 2,50 N 2,17 S 4,97

Gef. C 44,37 H 2,54 N 2,01 S 4,73

Molmasse 645 (MS)

Pentacarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P]-chrom(0) (2a)

Einwaage 2,2 g (10 mmol) $Cr(CO)_6$ und 2,59 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHMe$; Ausb. 3,5 g (78%), Schmp. 88-92°C unter Zers.

$C_{19}H_{14}CrNO_5PS$ (451,33)

Ber. C 50,56 H 3,12 N 3,10 S 7,10

Gef. C 50,36 H 3,10 N 3,17 S 7,20

Molmasse 451 (MS)

3. Darstellung der Tetracarbonylmetall-Komplexe 3-6 (a-c), $(CO)_4\overline{MPPh_2C(S)}NR^1R^2$ (M = Cr, Mo, W; 3: R^1 = Ph, R^2 = H; 4: R^1 = Me, R^2 = H; 5: R^1 = R^2 = Me; 6: R^1 = Me_3Si, R^2 = Ph)

Zur Erzeugung der $M(CO)_5$·THF-Addukte (M = Cr, Mo, W) werden je 11 mmol des betreffenden Metallhexacarbonyls in 130 ml THF gelöst und anschließend ca. 2 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung werden die Lösungen auf -50°C abgekühlt und langsam mit je 10 mmol Phosphinothioformamid versetzt. Man bestrahlt weitere 5-6 h, bis die Gasentwicklung beendet ist und die Lösung eine tiefrote Farbe angenommen

haben. Anschließend engt man bei -20°C auf ca. 20 ml Lösungsvolumen ein, überschichtet mit 60 ml n-Hexan und läßt bei -25°C über Nacht auskristallisieren. Die Komplexe fallen in Form dunkelroter bzw. rotvioletter Nadeln an, die bei R.T. getrocknet werden. Die Verbindungen 3a,b und 4a,b kristallisieren als 1/1-THF-Addukt; die gefundenen Molmassen beziehen sich stets auf die solvensfreien Komplexe.

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-phenylthioformamid-P,S]-chrom(0)·THF (3a)

Einwaage 2,42 g (11 mmol) $Cr(CO)_6$ und 3.21 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHPh$; Ausb. 4,74 g (85%), Schmp. 91-92°C unter Zers.

$C_{27}H_{24}CrNO_5PS$ (557,52)

Ber. C 58,16 H 4,34 N 2,51 S 5,75

Gef. C 59,22 H 4,81 N 2,62 S 5,25

Molmasse 485 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-phenylthioformamid-P,S]-molybdän(0)·THF (3b)

Einwaage 2,90 g (11 mmol) $Mo(CO)_6$ und 3,21 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHPh$; Ausb. 4,7 g (78%), Schmp. 90-93°C unter Zers.

$C_{27}H_{24}MoNO_5PS$ (601,48)

Ber. C 53,91 H 4,02 N 2,33 S 5,33

Gef. C 56,17 H 4,50 N 2,42 S 4,37

Molmasse 529 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-phenylthioformamid-P,S]-wolfram(0) (3c)

Einwaage 3,80 g (11 mmol) $W(CO)_6$ und 3.21 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHPh$; Ausb. 5,7 g (92%), Schmp. 115-120°C unter Zers.

$C_{23}H_{16}NO_4PSW$ (617,31)

Ber. C 44,67 H 2,61 N 2,27 S 5,19

Gef. C 44,75 H 2,90 N 2,05 S 5,06

Molmasse 617 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P,S]-chrom(0)·THF (4a)

Einwaage 2,42 g (11 mmol) $Cr(CO)_6$ und 2,59 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHMe$; Ausb. 4,21 g (85%), Schmp. 57-60°C unter Zers.

$C_{22}H_{22}CrNO_5PS$ (495,45)

Ber. C 53,33 H 4,47 N 2,82 S 6,47

Gef. C 53,95 H 4,74 N 3,10 S 7,00

Molmasse 423 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P,S]-molybdän(0)·THF (4b)

Einwaage 2,9 g (11 mmol) $Mo(CO)_6$ und 2,59 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHMe$; Ausb. 3,45 g (64%), Schmp. 74-76°C unter Zers.

$C_{22}H_{22}MoNO_5PS$ (539,39)

Ber. C 48,99 H 4,11 N 2,59 S 5,94

Gef. C 48,53 H 4,36 N 2,59 S 6,17

Molmasse 467 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P,S]-wolfram(0) (4c)

Einwaage 3,8 g (11 mmol) $W(CO)_6$ und 2,59 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHMe$; Ausb. 4,16 g (75%), Schmp. 118-122°C unter Zers.

$C_{18}H_{14}NO_4PSW$ (555,25)

Ber. C 38,94 H 2,54 N 2,52 S 5,77

Gef. C 38,83 H 2,55 N 2,36 S 5,64

Molmasse 555 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioformamid-P,S]chrom(0) (5a)

Einwaage 2,42 g (11 mmol) $Cr(CO)_6$ und 2,73 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NMe_2$; Ausb. 4,16 g (95%), Schmp. 75-80°C unter Zers.

$C_{19}H_{16}CrNO_4PS$ (437,38)

Ber. C 52,17 H 3,69 N 3,20 S 7,33

Gef. C 52,24 H 3,78 N 3,15 S 7,37

Molmasse 437 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioformamid-P,S]molybdän(0) (5b)

Einwaage 2,9 g (11 mmol) $Mo(CO)_6$ und 2,73 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NMe_2$; Ausb. 4,3 g (90%), Schmp. 116-119°C unter Zers.

$C_{19}H_{16}MoNO_4PS$ (481,32)

Ber. C 47,41 H 3,35 N 2,91 S 6,66

Gef. C 48,60 H 3,71 N 2,94 S 5,27

Molmasse 481 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioformamid-P,S]wolfram(0) (5c)

Einwaage 3,8 g (11 mmol) $W(CO)_6$ und 2,73 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NMe_2$; Ausb. 5,23 g (92%), Schmp. 120-126°C unter Zers.

$C_{19}H_{16}NO_4PSW$ (569,27)

Ber. C 40,70 H 2,83 N 2,46 S 5,63

Gef. C 41,20 H 3,21 N 2,41 S 5,27

Molmasse 569 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der N-Silyl-Komplexe 6a-c

Die N-Silylthioformamid-Komplexe lassen sich photochemisch in Cyclohexan-Lösung bei 30-40°C oder durch Ligandenaustausch der cis-$L_2M(CO)_4$-Vorstufen (L_2 = Norbornadien, 2 Acetonitril) in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur darstellen.

Methode A

In einem argongespülten Photoreaktor werden je 10 mmol des betreffenden Metallhexacarbonyls mit 10 mmol N-Trimethylsilyl-(diphenylphosphino)-thioformanilid in je 65 ml Cyclohexan gelöst und anschließend ca. vier Stunden bei 30-40°C unter lebhafter Durchleitung von Argon bestrahlt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Reaktionslösung dunkler, und ein Teil des Reaktionsproduktes fällt bereits aus. Nach Beendigung der Bestrahlung wird das Rohprodukt abgesaugt, zweimal mit n-Hexan gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Methode B

Man suspendiert N-Trimethylsilyl(diphenylphosphino)-thioformanilid in Methylcyclohexan, versetzt mit der äquimolaren Menge der entsprechenden cis-$L_2M(CO)_4$-Vorstufen (L_2 = Norbornadien, 2 Acetonitril) und läßt 12 h unter Rühren reagieren. Nach Beendigung der Reaktion saugt man die entstandenen Kristalle ab, wäscht mit n-Hexan und trocknet im Vakuum.

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-trimethylsilylthioformanilid-P,S]chrom(0) (6a)

Einwaage 2,20 g (10 mmol) $Cr(CO)_6$ und 3,93 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3$; Ausb. 3,34 g (60%), Schmp. 52°C unter Zers.

$C_{26}H_{24}CrNO_4PSSi$ (557,41)
Ber. C 56,02 H 4,34 N 2,52 S 5,75
Gef. C 55,35 H 4,33 N 2,49 S 5,46
Molmasse 557 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-trimethylsilylthioformanilid-P,S]molybdän(0) (6b)

Methode A: Einwaage 2,64 g (10 mmol) $Mo(CO)_6$ und 3,93 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3$; Ausb. 3,1 g (50%), Schmp. 55°C unter Zers.

Methode B: Einwaage 3,00 g (10 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ und 3,93 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3$; Ausb. 4,3 g (72%), Schmp. 54°C unter Zers.

$C_{26}H_{24}MoNO_4PSSi$ (601,46)
Ber. C 51,93 H 4,02 N 2,33 S 5,33
Gef. C 51,77 H 4,07 N 2,20 S 5,51
Molmasse 601 (MS)

cis-Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-trimethylsilylthioformanilid-P,S]wolfram(0) (6c)

Methode A: Einwaage 3,52 g (10 mmol) $W(CO)_6$ und 3,93 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3$; Ausb. 4,5 g (65%), Schmp. 71°C unter Zers.

Methode B: Einwaage 3,78 g (10 mmol) $(CH_3CN)_2W(CO)_4$ und 3,93 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3$; Ausb. 3,8 g (55%), Schmp. 71°C

unter Zers.

$C_{26}H_{24}NO_4PSSiW$ (689,37)

Ber. C 44,26 H 3,48 N 2,03 S 4,66

Gef. C 44,92 H 3,14 N 1,84 S 4,85

Molmasse 689 (MS)

4. Darstellung der Bis(thioformamid)-Komplexe 7a-c

$(CO)_4M(PPh_2C(S)NHMe)_2$ (M = Cr, Mo, W)

In einem Photoreaktor werden je 5 mmol Metallhexacarbonyl mit 10 mmol $Ph_2PC(S)NHMe$ in 120 ml Cyclohexan suspendiert und anschließend 8 h bei 15°C unter Durchleitung von Argon bestrahlt. Danach wird das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt, zweimal mit Petrolether gewaschen und getrocknet. Die Komplexe 7a-c entstehen nur in 5-10% Ausbeute und lassen sich nicht vollständig von den freien Liganden abtrennen.

7a. $C_{32}H_{28}CrN_2O_4P_2S_2$ (682,70). Gef. 682 (massenspektroskopisch). IR (fest, KBr): 3363 w (NH), 2012 w (CO), 1951 w (CO), 1890 vs (CO), 1502 w (NCS), 1341 w (NCS) cm^{-1} (trans-Form). - ν(CO)-Bereich (Lsg. THF): 2010 w, 1910 sh, 1898 vs, 1862 s cm^{-1} (cis-Form). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):δ 2,99 d (J = 5 Hz ; N-CH_3, cis-Form); δ 3,22 d (J = 5 Hz; N-CH_3, trans-Form).

7b. IR (fest, KBr): 3370 w (NH), 2025 m (CO), 1934 s (CO), 1911 vs (CO), 1873 vs (CO), 1503 m (NCS), 1353 m (NCS) cm^{-1} (cis-Form).

7c. IR (fest, KBr): 3370 w (NH), 2025 m (CO), 1935 s (CO), 1912 s (CO), 1873 vs (CO), 1502 s (NCS), 1340 m (NCS) cm^{-1} (cis-Form).

Versuche zur Darstellung von Mehrkern-Komplexen

Man suspendiert $CpMo(CO)_3Cl$ in Methylcyclohexan, versetzt mit der äquimolaren Menge des Chelatkomplexes 3a bzw. 6a sowie der Amin-Base (Et_3N oder $i\text{-}Pr_2NEt$) und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Es scheiden sich gelbe Flocken ab, die abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und aus Methylenchlorid umkristallisiert werden. Es entsteht der bekannte P,S-Chelatkomplex $CpMo(CO)_2SC(NPh)PPh_2$ [14,17].

$C_{26}H_{20}MoNO_2PS$ (537,45)

Ber. C 58,11 H 3,72 N 2,61 S 5,96

Gef. C 58,45 H 4,22 N 2,53 S 5,87

IR (fest, KBr): 1962 s (CO), 1949 vs (CO), 1891 m (CO), 1867 vs (CO), 1554 s (CN) cm^{-1}. - ν(CO) (Lsg. $CHCl_3$): 1962 vs, 1883 s cm^{-1}. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 5,25 s (C_5H_5), 7,3-8,1 m (C_6H_5) ppm.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Methylen-bis(thioformimidoester) $(Ph_2PC(NR^1)S)_2CH_2$ (8: R^1 = Ph; 9: R^1 = Me)

Zuerst wird aus 10 mmol Diphenylphosphinothioformamid in 80 ml THF und 10 mmol Butyllithium in n-Hexan das Lithium-Salz bereitet. Dazu gibt man unter Rühren 5 mmol Dibrommethan und läßt 10 Stunden bei Raumtemperatur reagieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal mit Methanol ausgewaschen. Die blaßgelben Kristalle werden im Vakuum getrocknet.

Methylen-bis(diphenylphosphino-N-phenylthioformimidat) (8)

Einwaage 3,21 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHPh$, 0,64 g (10 mmol) n-BuLi und 0,87 g (5 mmol) CH_2Br_2; Ausb. 3,2 g (97%), Schmp. 108°C.

$C_{39}H_{32}N_2P_2S_2$ (654,77)

Ber. C 71,54 H 4,93 N 4,28 S 9,80

Gef. C 71,21 H 5,17 N 4,34 S 9,85

Methylen-bis(diphenylphosphino-N-methylthioformimidat) (9)

Einwaage 2,59 g (10 mmol) $Ph_2PC(S)NHMe$, 0,64 g (10 mmol) n-BuLi und 0,87 g (5 mmol) CH_2Br_2; Ausb. 2,5 g (92%), Schmp. 120°C.

$C_{29}H_{28}N_2P_2S_2$ (530,67)

Ber. C 65,64 H 5,32 N 5,28 S 12,10

Gef. C 65,48 H 5,25 N 5,17 S 12,14

5. Darstellung der einzähnig koordinierten Tetracarbonylmetall-Komplexe 10b,c, 11a,c und 12c, cis/trans-$Ph_3XM(CO)_4PPh_2C(S)NHMe$ (M = Cr, Mo, W; X = P, As, Sb)

Methode A

Zu einer Aufschlämmung von 0,5 mmol Tetracarbonylmetall-Komplex 4a-c und 0,5 mmol Triphenylphosphin, -arsin oder -stibin in 25 ml n-Hexan wird bei Raumtemperatur THF zugetropft, bis alles in Lösung geht. Anschließend wird das rote Reaktionsgemisch bei -30°C aufbewahrt. Nach fünf bis sieben Tagen haben die Reaktionslösungen gelbe Farbe angenommen, und die Verbindungen fallen hierbei gleich analysenrein in Form kleiner, gelber Nadeln an.

Methode B

Man suspendiert 0,5 mmol Tetracarbonylmetall-Komplex 4 in 5 ml Methanol und versetzt mit der äquimolaren Menge Ph_3P, Ph_3As oder Ph_3Sb. Die Lösungen werden unter Lichtausschluß 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die bei R.T. entstehenden gelben Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P]-(triphenylphosphin)molybdän(0) (10b)

Einwaage 0,270 g (0,5 mmol) Tetracarbonyl-Komplex 4b und 0,131 g (0,5 mmol) Triphenylphosphin; Ausb. 0,26 g (71%), Schmp. 115-122°C unter Zers.

$C_{36}H_{29}MoNO_4P_2S$ (729,64)

Ber. C 59,26 H 4,00 N 1,92 S 4,39

Gef. C 59,00 H 3,95 N 1,95 S 4,47

Molmasse 730 (MS)

Tetracarbonyl[(diphenylphosphin)-N-methylthioformamid-P]-(triphenylphosphin)wolfram(0) (10c)

Einwaage 0,278 g (0,5 mmol) Tetracarbonyl-Komplex 4c und 0,131 g Triphenylphosphin; Ausb. 0,39 g (96%), Schmp. 125°C unter Zers.

$C_{36}H_{29}NO_4P_2SW$ (817,49)

Ber. C 52,89 H 3,57 N 1,71 S 3,91

Gef. C 52,91 H 3,51 N 1,69 S 3,71

Molmasse 817 (MS)

Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P]-(triphenylarsin)chrom(0) (11a)

Einwaage 0,248 g (0,5 mmol) Tetracarbonyl-Komplex 4a und 0,153 g (0,5 mmol) Triphenylarsin; Ausb. 0,32 g (87%), Schmp. 57-60°C unter Zers.

$C_{36}H_{29}AsCrNO_4PS$ (729,62)

Ber. C 59,26 H 4,00 N 1,92 S 4,39

Gef. C 59,33 H 3,73 N 1,91 S 4,62

Molmasse 729 (MS)

Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P]-(triphenylarsin)wolfram(0) (11c)

Einwaage 0,278 g (0,5 mmol) Tetracarbonyl-Komplex 4c und 0,153 g (0,5 mmol) Triphenylarsin; Ausb. 0,41 g (95%), Schmp. 132°C unter Zers.

$C_{36}H_{29}AsNO_4PSW$ (861,41)

Ber. C 50,20 H 3,40 N 1,63 S 3,72

Gef. C 49,94 H 3,49 N 1,64 S 3,68

Molmasse 861 (MS)

Tetracarbonyl[(diphenylphosphino)-N-methylthioformamid-P]-(triphenylstibin)wolfram(0) (12c)

Einwaage 0,278 g (0,5 mmol) Tetracarbonyl-Komplex 4c und 0,176 g (0,5 mmol) Triphenylstibin; Ausb. 0,42 g (92%), Schmp. 122°C unter Zers.

$C_{36}H_{29}NO_4PSSbW$ (908,30)

Ber. C 47,60 H 3,22 N 1,54 S 3,52

Gef. C 47,51 H 3,08 N 1,51 S 3,27

Molmasse 908 (MS)

6. Darstellung und Komplexierung von S-(-)-[(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformamid]

Darstellung von S-(+)-1-Phenylethylisothiocyanat (13)

Methode A

12,1 g (100 mmol) S-(-)-1-Phenylethylamin tropft man unter Rühren bei 20°C zu einer Mischung von 10,8 g (106 mmol) Triethylamin, 8,4 g (110 mmol) Schwefelkohlenstoff und 100 ml Chloroform. Nach 30 min tropft man 10,2 ml (100 mmol) Chlorameisensäureethylester so hinzu, daß sich die Innentemperatur auf 50°C hält. Man rührt noch eine Stunde, versetzt das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit 80 ml Wasser, trennt die Chloroform-Phase ab, wäscht sie einmal mit 2N Salzsäure (20 ml) und 40 ml Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein blaßgelber, flüssiger Rückstand. Anschließend wird durch Destillation bei 10^{-5} bar/50°C 13,8 g (84%) Phenylethylisothiocyanat als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

Methode B

Eine Lösung von 12,1 g (100 mmol) S-(-)-1-Phenylethylamin in 20 ml Diethylether wird bei -18°C unter Rühren zu einer Lösung

von 40 ml Schwefelkohlenstoff und 20,6 g (100 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 180 ml Diethylether getropft. Während der Reaktion beginnt der N,N'-Dicyclohexylthioharnstoff auszufallen. Man rührt fünf Stunden bei Raumtemperatur weiter und filtriert den Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Es verbleibt ein farbloser, flüssiger Rückstand. Durch Destillation bei 10^{-5} bar/50°C wurde Phenylethylisothiocyanat als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausb. 15,2 g (93%)

Spezifischer Drehwinkel $(\alpha)^{20}_{589}$ = + 53,1° (Lsg. Toluol).

Darstellung von S-(-)-[(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-thioformamid] (14)

9,3 g (50 mmol) Diphenylphosphin und 8,15 g (50 mmol) S-(+)-1-Phenylethylisothiocyanat werden zusammengegeben und bei 35-40°C (nicht höher) zehn Stunden gerührt. Das gewünschte Produkt ist ein gelbes Öl und kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden.

Ausb. 17,45 g (100%)

$C_{21}H_{20}NPS$ (349,43)

Ber. C 72,18 H 5,77 N 4,01 S 9,17

Gef. C 72,60 H 6,15 N 4,17 S 9,44

Molmasse 349 (MS)

Spezifischer Drehwinkel $(\alpha)^{20}_{589}$ = - 91,4° (Lsg. Toluol).

Darstellung von $(+)_{589}$-Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[S-(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformimidato-P,S]-molybdän(II) (15)

0,349 g (1 mmol) S-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-thioformamid und 0,069 g (0,5 mmol) K_2CO_3 in 10 ml Methanol werden mit 0,280 g (1 mmol) $CpMo(CO)_3Cl$ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Zunächst entsteht eine homogene Lösung. Nach etwa 15 min beginnen gelbe Flocken auszufallen. Man rührt noch 8 h, saugt ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Das Produkt wird aus Diethylether umkristallisiert und ist nach dem ^1H-NMR-Spektrum (-50°C) diastereomerenrein.

Ausb. 0,51 g (90%), Schmp. 120°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}MoNO_2PS$ (565,48)

Ber. C 59,47 H 4,28 N 2,48 S 5,67

Gef. C 59,38 H 4,30 N 2,54 S 5,75

Molmasse 565 (MS)

Spezifischer Drehwinkel $[\alpha]_{589}^{20}$ = + 140,1° (Lsg. Toluol).

Darstellung von $(+)_{589}$ -Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[S-(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformimidato-P,S]-wolfram(II) (16)

0,349 g (1 mmol) S-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thio-formamid und 0,368 g (1 mmol) $CpW(CO)_3Cl$ in 10 ml Methanol werden mit zwei Perlen KOH bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Zunächst entsteht eine homogene Lösung. Nach etwa 15 min. beginnen gelbe Flocken zu erscheinen. Man rührt noch 10 h, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum.

Umkristallisieren ist nicht erforderlich.

Ausb. 0,61 g (94%), Schmp. 134°C unter Zers.

$C_{28}H_{24}NO_2PSW$ (653,39)

Ber. C 51,47 H 3,70 N 2,14 S 4,91

Gef. C 51,12 H 3,63 N 2,10 S 5,23

Molmasse 653 (MS)

Spezifischer Drehwinkel $[\alpha]_{589}^{20}$ = + 83,2° (Lsg. Toluol).

Darstellung von Tetracarbonyl[S-(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformimidato-P,S]mangan(I) (17)

0,349 g (1 mmol) S-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformamid und 0,069 g (0,5 mmol) K_2CO_3 in 5 ml Methanol werden mit der äquimolaren Menge 0,23 g (1 mmol) $ClMn(CO)_5$ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Man rührt 30 Minuten, bis die Gasentwicklung beendet ist und die Lösung eine orange Farbe angenommen hat. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt eine braune, ölige Flüssigkeit; der Rückstand wird mit 50 ml n-Hexan ausgewaschen. Nach dem Abziehen des n-Hexans verbleibt das Rohprodukt in Form eines orangen Öles, welches noch zweimal aus n-Hexan bei -22°C umkristallisiert wird. Das Komplex fällt in Form gelber, luftstabiler Kristalle aus.

Ausb. 0,48 g (94%), Schmp. 65°C unter Zers.

$C_{25}H_{19}MnNO_4PS$ (515,40)

Ber. C 58,26 H 3,71 N 2,72 S 6,22

Gef. C 58,31 H 3,78 N 2,69 S 6,32

Molmasse 515 (MS)

Spezifischer Drehwinkel $[\alpha]_{589}^{20}$ = - 4,4° (Lsg. Toluol)

CD-Spektren

Die CD-Spektren von 15 und 16 wurden in einem thermostatisierbaren CD-Meßgerät mit Quarzküvetten der Schichtdicken 0,5 und 0,05 cm bei 10°C gemessen.

Zur Durchführung der Messungen mußte eine frische Probe in Ethanol hergestellt wurden, mit einer Konzentration von 3 mg/10 ml.

Die CD-Kurven ergeben sich aus den Beziehungen

$$\Delta\varepsilon = \frac{d \cdot S \cdot M}{c \cdot 1} \qquad \text{und} \qquad (\theta) = \Delta\varepsilon \cdot 3300$$

d = Ordinate des Schreibers (mm),

S = Empfindlichkeit 1×10^{-5}

M = Rel. Molmasse

c = Konzentration (mg/ml)

1 = Schichtdicke (cm)

Im Diagramm trägt man auf der Ordinate die θ-Werte ($\times 10^{-4}$) und auf der Abszisse λ in nm auf. Durch die erhaltenen Punkte legt man die CD-Kurve (Abb. 15).

Polarimetrische Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Drehwerte aller Verbindungen wurden in einer thermostatisierbaren Quarzküvette der Schichtdicke 10 cm bei λ = 589 nm bestimmt. Die optimale Konzentration beträgt für alle Verbindungen 10 mg/ml in Toluol. Der spezifische Drehwinkel berechnet sich nach

$$(\alpha)^t_\lambda = -\frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot 1}$$

c = Konzentration (g/100 ml)

1 = Schichtdicke (dm)

Der Verlauf der Epimerisierung der Komplexe 15 und 16 kann leicht an der Veränderung des optischen Drehwinkels der Lösung verfolgt werden (Tab. 13). Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus der Beziehung,

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

die am besten graphisch ausgewertet wird, indem $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ gegen die Zeit t aufgetragen wird.

Für jede der drei Temperaturen wurde ein Diagramm aufgestellt (Abb. 17). Die Steigung der Geraden ermöglichte die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k der Epimerisierung.

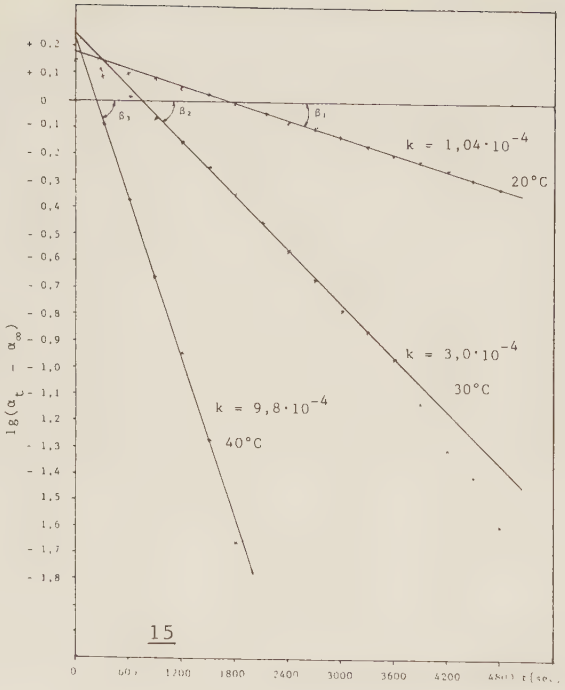
Der Drehwinkel α_0 wurde jeweils bei t_0 (direkt nach dem Herstellen der Lösung, ca. 2 min) und α_t in Intervallen von 5 min abgelesen.

Für die Bestimmung der Halbwertszeit ($\tau_{1/2}$) einer Reaktion erster Ordnung gilt:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0{,}693}{k}$$

Tab. 13. Zeitabhängigkeit des Drehwinkels von 15 bei 20, 30 und 40°C (Lsg. Toluol, Konzentr. 10 mg/ml)

Zeit (min)	gemessene Werte: (°)		
	20°C	30°C	40°C
0	+ 1,409	+ 1,409	+ 1,409
5	+ 1,340	+ 1,234	+ 0,806
10	+ 1,300	+ 1,040	+ 0,429
15	+ 1.260	+ 0,870	+ 0,217
20	+ 1,154	+ 0,714	+ 0,112
25	+ 1.090	+ 0,574	+ 0,053
30	+ 1,010	+ 0,452	+ 0,022
35	+ 0,943	+ 0,360	+ 0.002
40	+ 0,871	+ 0,280	+ 0,002
45	+ 0,828	+ 0,220	
50	+ 0,780	+ 0,172	
55	+ 0,723	+ 0,145	
60	+ 0,660	+ 0,116	
65	+ 0,632	+ 0,080	
70	+ 0,590	+ 0,055	
75	+ 0,550	+ 0,045	
80	+ 0,505	+ 0,026	
85	+ 0,475	+ 0,006	
90	+ 0,440	+ 0,006	
95	+ 0,410		
100	+ 0,390		
105	+ 0,363		
110	+ 0,340		



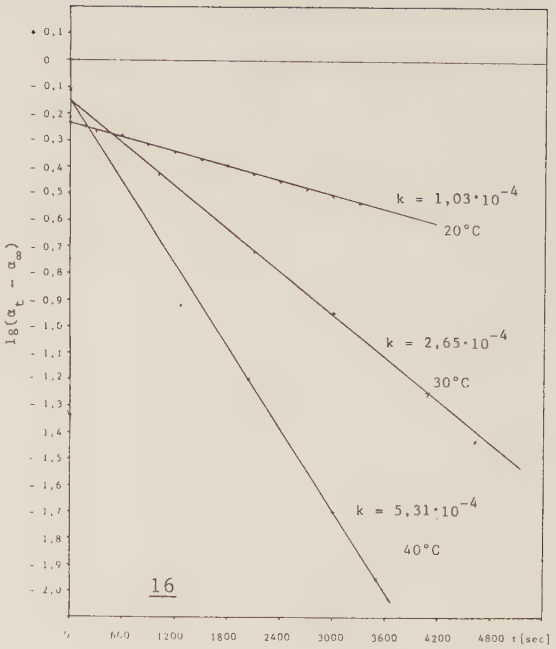


Abb. 17. Zeitabhängige Messungen der Epimerisierungen von 15 und 16 (Lsg. Toluol).

LITERATURVERZEICHNIS

1) D.H.M.W. Thewissen, H.P.M.M. Ambrosius, H.L.M. van Gaal und J.J. Steggerda, J. Organomet. Chem. 192, 101 (1980).

2) D.H.M.W. Thewissen, J. Organomet. Chem. 192, 115 (1980).

3) D.H.M.W. Thewissen, J.G. Noltes und J.J. Steggerda, Inorg. Chim. Acta 51, 135 (1981).

4) D.H.M.W. Thewissen, J.G. Noltes, J. Willemse und W. Diesveld, Inorg. Chim. Acta 59, 181 (1982).

5) S.W. Carr, R. Colton und D. Dakternieks, Inorg. Chem. 23, 720 (1984).

6) A. Antoniadis, Dissertation, Univ. Tübingen 1982.

7) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch. 36b, 1588 (1981).

8) K.G. Steinhäuser, Dissertation, Univ. Hamburg 1980.

9) U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, J. Organomet. Chem. 215, 187 (1981).

10) K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 209, 355 (1981).

11) B. Just, W. Klein, J. Kopf, K.G. Steinhäuser und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 229, 49 (1982).

12) U. Kunze, A. Bruns und D. Rehder, J. Organomet. Chem. 268, 213 (1984).

13) A. Bruns, Dissertation, Univ. Tübingen 1984.

14) H.P.M.M. Ambrosius, A.H.I.M. van der Linden und J.J. Steggerda, J. Organomet. Chem. 204, 211 (1980).

15) H.P.M.M. Ambrosius, W.P. Bosman und J.A. Cras, J. Organomet. Chem. 215, 201 (1981).

16) H.P.M.M. Ambrosius, Dissertation, Univ. Nijmegen 1981.

17) A. Beckmann, Dissertation, Univ. Hamburg 1982.

18) W. Klein, Dissertation, Univ. Hamburg 1979.

19) A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem. 235, 177 (1982).

20) H.P.M.M. Ambrosius, J. Willemse, J.A. Cras, W.P. Bosman und J.H. Noordik, Inorg. Chem. 23, 2672 (1984).

21) H.P.M.M. Ambrosius, F.A. Cotton, L.R. Falvello, H.T.J.M. Hintzen, T.J. Melton, W. Schwotzer, M. Tomas und J.G.M. van der Linden, Inorg. Chem. 23, 1611 (1984).

22) A. Bruns, W. Hiller und U. Kunze, Z. Naturforsch. 39b, 14 (1984).

23) U. Kunze, A. Bruns, W. Hiller und J. Mohyla, Chem. Ber. 118, 227 (1985).

24) W. Strohmeier und G. Schönauer, Chem. Ber. 94, 1346 (1961).

25) W. Strohmeier und D. von Hobe, Chem. Ber. 94, 2031 (1961).

26) W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 730 (1964).

27) W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

28) H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber. 110, 721 (1977).

29) H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber. 111, 379 (1978).

30) H. Brunner und R. Lukas, Chem. Ber. 112, 2528 (1979).

31) H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. 18, 152 (1980).

32) H. Brunner, Angew. Chem. 95, 921 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 897 (1983).

33) M.G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 137, 329 (1977).

34) L. Horner, H. Siegel und H. Büthe, Angew. Chem. 80, 1034 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 942 (1968).

35) H.B. Kagan und T.P. Dang, J. Am. Chem. Soc. 94, 6429 (1972).

36) J. Grobe und D. Le Van, Z.anorg. allg. Chem. 518, 36 (1984).

37) U. Kunze, H. Jawad, W. Conzelmann und J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 516, 93 (1984).

38) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, ^{31}P und ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes (NMR, Basic Principles and Progress 16), Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1979.

39) W. Buchner und W.A. Schenk, Inorg. Chem. 23, 132 (1984).

40) P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1027.

41) H.O. Kalinowsky, S. Berger und S. Braun, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1984.

42) J. Grobe, M. Köhne-Wächter und D. Le Van, Z. anorg. allg. Chem. 519, 67 (1984).

43) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. anorg. allg. Chem. 456, 155 (1979).

44) W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. 104, 3361 (1971); W. Walter, H.W. Lüke und J. Voss, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1808.

45) U. Kunze und A. Bruns, Z. Naturforsch. 40b, 127 (1985).

46) U. Kunze, H.Jawad, W. Hiller und R. Naumer, Z. Naturforsch. 40b, 512 (1985).

47) G.M. Bodner, Inorg. Chem. 14, 2694 (1975).

48) B.E. Mann und B.F. Taylor, ^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press London - New York - San Francisco 1981.

49) A. Antoniadis, W. Hiller, U. Kunze, H. Schaal und J. Strähle, Z. Naturforsch. 37b, 1289 (1982).

50) W. Hiller, C. Zeiher und I.P. Lorenz, Acta Crystallogr. C40, 1806 (1984).

51) Z. Rahim und B.N. Barman, Acta Crystallogr. A34, 761 (1978).

52) N. Catheline, E. Romane und D. Astruc, Inorg. Chem. 23, 4508 (1984).

53) D. Hübner, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.

54) V. Sperling, Dissertation, Univ. Frankfurt 1981.

55) W.A. Schenk, J. Organomet. Chem. 184, 205 (1980).

56) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie E4, Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1983.

57) J.C. Jochims und A. Seeliger, Angew. Chem. 79, 151 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 174 (1967).

58) K. Issleib und G. Harzfeld, Chem. Ber. 97, 3430 (1964); K. Issleib und G. Harzfeld, Z. anorg. allg. Chem. 351, 18 (1967).

59) D.L. Beach und K.W. Barnett, J. Organomet. Chem. 97, C27 (1975).

60) A.R. Manning, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1984.

61) P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London - New York - San Francisco 1975.

62) R.G. Kidd und R.J. Goodfellow, in "NMR and Periodic Table" (Hrsg. R.K. Harris und B.E. Mann), Academic Press, London - New York - San Francisco 1978.

63) H. Schumann und H. Neumann, Z. Naturforsch. 36b, 708 (1981).

64) H. Brunner und W.A. Herrmann, Chem. Ber. 106, 632 (1973).

65) W. Schöniger, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Komplexierung von neutralen Phosphinothioformamiden an Metallcarbonylen der VI. Nebengruppe. Als Ausgangsverbindungen dienten sekundäre, tertiäre und N-silylierte Thioformamide, die vorwiegend photochemisch mit den Metallhexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs umgesetzt wurden. Weiterhin sollte ein neuer chiraler Phosphinothioformamid-Ligand synthetisiert und die Stereoselektivität der Komplexbildung mit Cyclopentadienylmetallhalogeniden des Molybdäns und Wolframs untersucht werden.

Bei der Reaktion der photochemisch aktivierten Metallhexacarbonyle in THF (Dunkelreaktion) mit sekundären Diphenylphosphinothioformamiden entstanden die einzähnig P-koordinierten Pentacarbonylmetall-Komplexe 1a-c und 2a:

$$(CO)_5M(THF) + Ph_2PC(S)NHR^1 \xrightarrow[-\ THF]{0°C} (CO)_5MPPh_2C(S)NHR^1$$

L 1: R^1 = Ph

2: R^1 = Me

L \ M	Cr	Mo	W
1	1a	1b	1c
2	2a		

Durch Umsetzung des Metallhexacarbonyls mit den Liganden 3-5 bei -50°C in THF unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung wurden die P,S-koordinierten Tetracarbonylmetall-Chelatkomplexe 3a-c bis 5a-c erhalten:

$$M(CO)_6 + Ph_2PC(S)NR^1R^2 \xrightarrow[-50°C]{THF} (CO)_4MPPh_2C(S)NR^1R^2 + 2\ CO$$

3: R^1 = Ph; R^2 = H
4: R^1 = Me; R^2 = H
5: R^1 = R^2 = Me

L \ M	Cr	Mo	W
3	3a	3b	3c
4	4a	4b	4c
5	5a	5b	5c

Aus den spektroskopischen Untersuchungen folgt in allen Fällen die P,S-Koordination des sterisch einheitlichen, Z-konfigurierten Liganden. Die Komplexe 3a,b und 4a,b kristallisieren als stöchiometrische 1/1-THF-Addukte mit schwacher Wasserstoff-Brückenbindung, deren Molekülstruktur am Beispiel von 4a bestimmt wurde.

Durch Umsetzung von Metallhexacarbonylen mit dem N-silylierten Phosphinothioformamid 6 in Cyclohexan-Lösung bei 30-40°C unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung wurden die P,S-koordinierten N-Silylthioformamid-Komplexe 6a-c dargestellt:

$$M(CO)_6 + Ph_2PC(S)N(Ph)SiMe_3 \xrightarrow[-2\ CO]{Cyclohexan} (CO)_4MPPh_2C(S)N(Ph)SiMe_3$$

M = Cr, Mo, W 6 6a-c

Die Komplexe 6a-c erweisen sich sowohl im festen als auch gelösten Zustand wesentlich instabiler als die übrigen Chelat-Komplexe und zerfallen unter Abdissoziation des Liganden bzw. Eliminierung von Isothiocyanat.

Bei der Umsetzung von Metallhexacarbonylen mit sekundären Thioformamiden in Cyclohexan-Lösung unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung entstanden dagegen die einzähnig P-koordinierten Tetracarbonylmetall-Komplexe 7a-c in geringer Ausbeute:

$$M(CO)_6 + 2\ Ph_2PC(S)NHMe \xrightarrow[-2\ CO]{Cyclohexan} (CO)_4M(PPh_2C(S)NHMe)_2$$

7a-c

Bei der Umsetzung von 6a bzw. 3a unter Basezusatz (Et_3N, $i\text{-}Pr_2NEt$) mit $CpMo(CO)_3Cl$ wurde statt des erwarteten Zweikern-Komplexes der bereits bekannte P,S-Thioformimidat-Komplex ($CpMo(CO)_2SC(NPh)PPh_2$) durch Ligand-Übertragung gebildet.

Durch Umsetzung der deprotonierten sekundären Thioamide mit Dibrommethan in THF wurden die Methylen-bis(thioformimido-ester) 8 und 9 erhalten:

$$2\,[Ph_2PC(NR^1)S]^-Li^+ + CH_2Br_2 \xrightarrow[-2\ LiBr]{} [Ph_2PC(NR^1)S]_2CH_2$$

8: R^1 = Ph
9: R^1 = Me

Bei der Einwirkung von Ph_3P, Ph_3As und Ph_3Sb auf die Chelat-Komplexe 4a-c entstanden unter teilweise reversibler Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung die einzähnig koordinierten Tetracarbonylmetall-Komplexe 10b,c, 11a,c und 12c.

In Lösung stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht von cis- und trans-Isomeren ein, dessen Lage sowohl vom Metall als auch vom Donorliganden abhängt.
Der Reaktionsverlauf wird weniger von sterischen Faktoren als von der Löslichkeit der Isomeren beeinflußt.

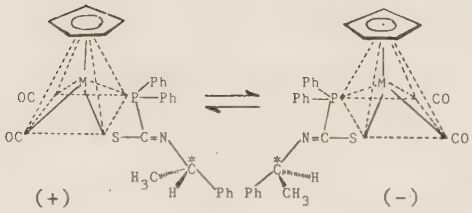
$$(CO)_4MPPh_2C(S)NHMe + Ph_3X \longrightarrow Ph_3XM(CO)_4PPh_2C(S)NHMe$$

4a-c

X \ M	Cr	Mo	W
P		10b	10c
As	11a		11c
Sb			12c

Der chirale Ligand (S)-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)thioformamid (14) wurde quantitativ durch Umsetzung von (S)-1-Phenylethylisothiocyanat (13) (aus (S)-1-Phenylethylamin) mit Diphenylphosphin erhalten.

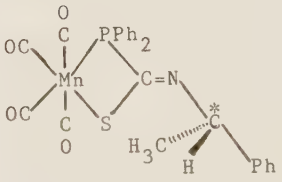
Bei der Koordination von 14 an $CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo, W) bzw. $ClMn(CO)_5$ in Methanol entstanden die entsprechenden P,S-Chelatkomplexe 15-17.



(+) (-)

15: M = Mo(+)

16: M = W (+)



17(-)

Wie aus den Tieftemperatur-NMR-Spektren und optischen Messungen hervorgeht, fallen die Komplexe (+)-15 und (+)-16 diastereomerenrein an. Bei Raumtemperatur erfolgt allmähliche Epimerisierung zu den entsprechenden (-)-Isomeren. Bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität der Komplexierungsreaktion trotz der großen Entfernung der Asymmetriezentren.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich

an der Universität Bremen:

D. Beyersmann - H.-J. Breunig - G. Schulz-Ekloff -

G. Elsner - D. Gabel - N. Jaeger - B. Jasdorff -

D. Leibfritz - P. Platt - W. Thiemann - D. Wöhrle;

an der Universität Tübingen:

W. Göpel - G. Häfelinger - U. Kunze - I.-P. Lorenz.

L E B E N S L A U F

Hussain Jawad

29.12.1948	geboren in Bagdad/Irak
	Eltern: Mohammed Jawad, Fabrikant
	Zahra Abbas
1954 - 1961	Volksschule in Kut/Irak
1961 - 1964	Mittelschule in Kut/Irak
1964 - 1967	Oberschule in Kut/Irak
Juli 1972	Deutsch-Sprachkurs am Geothe-Institut in Passau
September 1972 - Februar 1973	Absolvierung eines Praktikums Fachrichtung Textil-Chemie bei Firma Oskar Junkers in Mönchengladbach
März 1973 - Juni 1973	Besuch des Ausländerstudienkollegs an der Fachhochschule Niederrhein Abteilung Krefeld Fachrichtung Chemie/Textilchemie
Oktober 1973 - Oktober 1976	Studium an der Fachhochschule Niederrhein Abteilung Krefeld, Fachrichtung Allgemeine Chemie; Abschluß: Ing. (grad.)
November 1976 - November 1981	Chemiestudium an der Universität Bremen; Abschluß: Diplom-Chemiker
April 1982 - Mai 1985	Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. U. Kunze am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353